Beiträge zur Kenntnis der Turmalingruppe

Mit 4 Textfiguren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

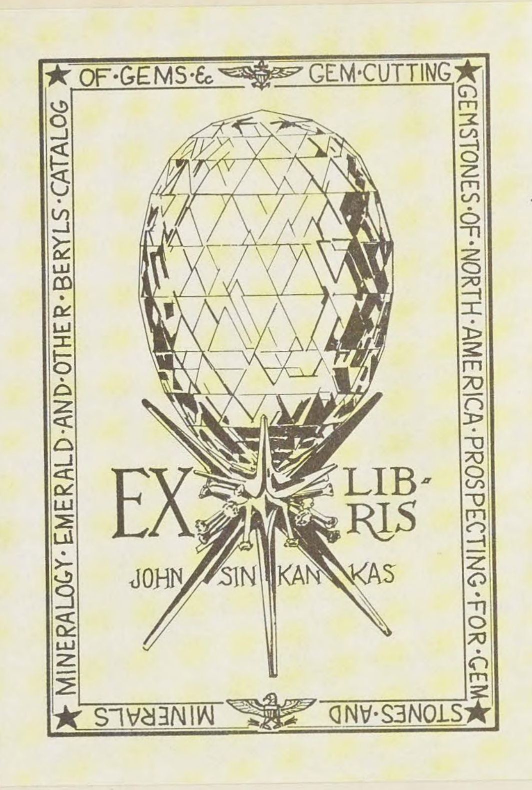
vorgelegt von

Paul Reiner

aus Nürnberg



Heidelberg 1913
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

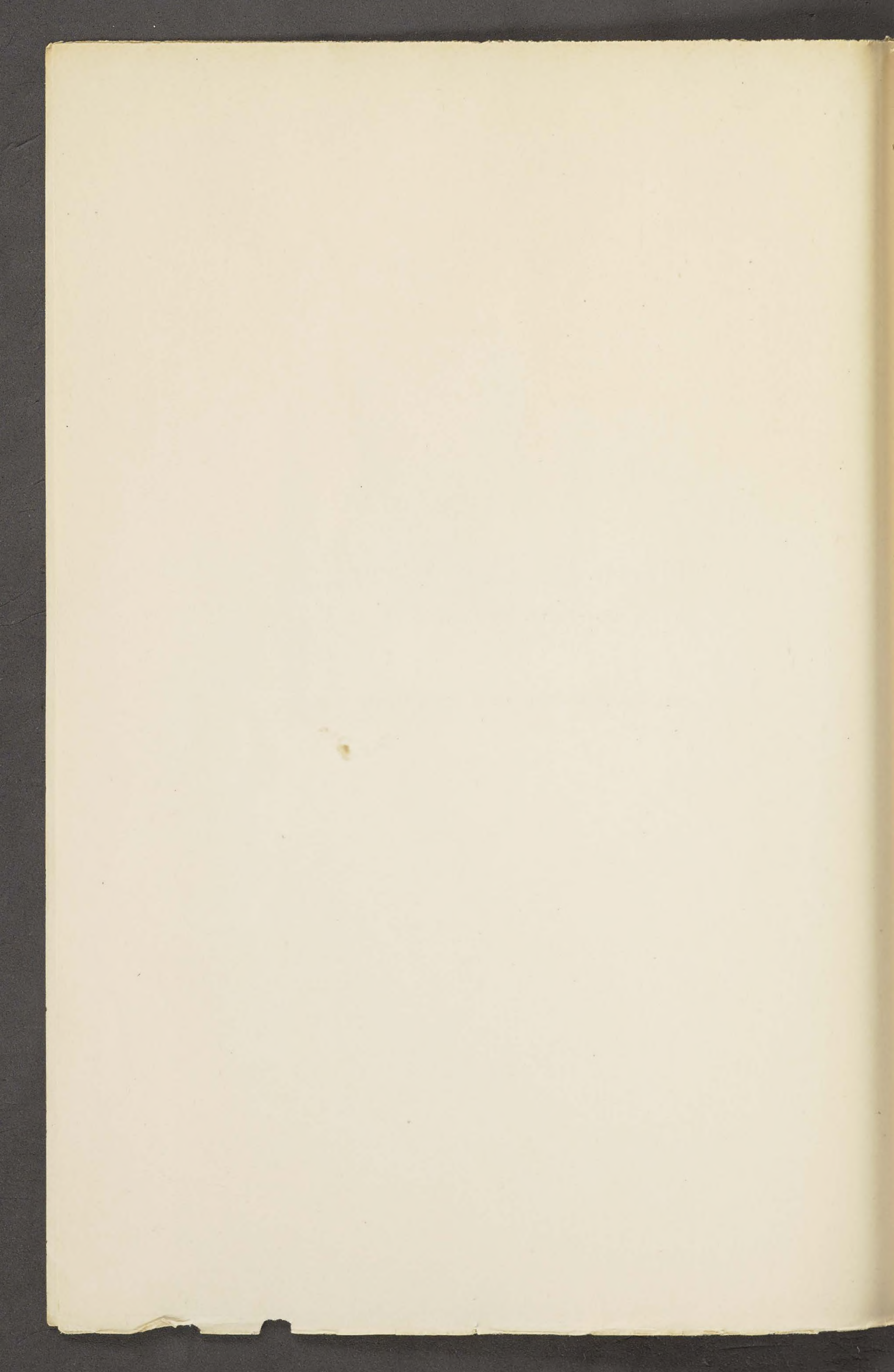

OF·GEMS·&c GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
EX LIBRIS
JOHN SIN KAN KAS

Herrn Dr. Carl Fürer

auf Haus Rockenau

bei Eberbach

in Dankbarkeit und Verehrung



Beiträge zur Kenntnis der Turmalingruppe.

Inhaltsübersicht.

Literaturverzeichnis.

1. GMELIN, L.: Poggend. Ann. *9*, 1827, p. 172.
2. ARZRUNI, A., und COSSA, A.: Ein Chromturmalin aus den Chromeisenlagern des Urals. Zeitschr. f. Krist. *7*, 1883, p. 1—16.
3. RIGGS, R. B.: The analysis and composition of Tourmaline. Amer. Journ. of Sc. *35*, 1888, p. 35—51.
4. WÜLFING, E. A.: Berechnung der chemischen Formel der Turmaline nach den Analysen von R. B. RIGGS. TSCHERMAK's Min. u. petrogr. Mitt. *10*, 1888, p. 161—173.
5. SCHARIZER, R.: Über die chemische Konstitution und über die Farbe der Turmaline von Schüttenhofen. Zeitschr. f. Krist. *15*, 1889, p. 337—365.
6. GOLDSCHMIDT, V.: Chemisch-mineralogische Betrachtungen. Zeitschr. f. Krist. *17*, 1890, p. 61—62.
7. WÜLFING, E. A.: Über einen Apparat zur Herstellung von Kristallschliffen in orientierter Lage. Zeitschr. f. Krist. *17*, 1890, p. 445—459.
8. RAMMELSBERG, C.: Über die chemische Natur der Turmaline. Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss., 1890, p. 679—688.
9. KALB, G.: Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Turmalins. Inaug.-Diss. Göttingen 1890.
10. KENNGOTT, A.: Über die Formel der Turmaline. Neues Jahrb. f. Min., 1892, Bd. II, p. 44—57.
11. RHEINECK, H.: Die chemischen Grundformeln des Turmalins. Zeitschr. f. Krist. *22*, 1894, p. 52—61.
12. RAMMELSBERG, C.: Handbuch der Mineralchemie. 2. Aufl. 1895, 2. Ergänzungsbd., p. 291—292.
13. WÜLFING, E. A.: Apparate zur optischen Untersuchung der Mineralien. TSCHERMAK's Min. u. petr. Mitt. *15*, 1896, p. 52—59.
14. RHEINECK, H.: Formulierung des Turmalins. Zeitschr. f. Krist. *31*, 1899, p. 385—386.
15. PENFIELD, S. L., and FOOTE, H. W.: On the chemical composition of Tourmaline. Amer. Journ. of Sc. *7*, 1899, p. 97—125.
16. WOROBIEFF, V. V.: Kristallographische Studien über Turmalin von Ceylon und einige andere Vorkommen. Zeitschr. f. Krist. *33*, 1900, p. 263—447.
17. CLARKE, F. W.: The constitution of Tourmaline. Amer. Journ. of Sc. *8*, 1899, S. 111—120.
18. WÜLFING, E. A.: Über einige kristallographische Konstanten des Turmalins und ihre Abhängigkeit von seiner chemischen Zusammensetzung. Progr. z. 82. Jahresf. d. Kgl. Württ. Landw. Akad. Hohenheim, 1900, p. 1—99.
19. TSCHERMAK, G.: Über das Mischungsgesetz der Turmaline. TSCHERMAK's Min. u. petr. Mitt. *19*, 1900, p. 155—164.

20. PENFIELD, S. L.: Über die Interpretation von Mineralanalysen, eine Kritik neuer Publikationen über die Konstitution des Turmalins. Zeitschr. f. Krist. *33*, 1900, p. 527—541.
21. TSCHERMAK, G.: Bemerkungen über das Mischungsgesetz der Turmaline. Zeitschr. f. Krist. *35*, 1901, p. 209—219.
22. TSCHERMAK, G.: Die gewöhnliche Umwandlung der Turmaline. TSCHERMAK's Min. u. petr. Mitt. *21*, 1902, p. 1—14.
23. BECKE, F.: Optische Untersuchungsmethoden. Abdruck aus dem 52. Bd. d. Denkschr. d. Mathem.-Naturw. Klasse der Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien, 1904, p. 7.
24. POCKELS, F.: Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906, p. 136 u. 140.
25. REIMANN, G., Beiträge zur Kenntnis des Turmalins aus Brasilien. Neues Jahrb. f. Min. *23*, 1906, p. 91—162.
26. WESTERGARD, A. H.: Über einen Turmalin von Minas Geraes in Brasilien. Zeitschr. f. Krist. *42*, 1906, p. 278—279.
27. DUPARC, L., WUNDER, M., und SABOT, R.: Les minéraux des pegmatites des environs d'Antsirabé à Madagascar. Mém. soc. phys. etc., Genève 36, 1910, p. 381—401.
28. DITTRICH, M.: Analytische Methoden der Silikate. Handbuch der Mineralchemie v. DOELTER, 1911, S. 560—594.
29. DITTRICH, M., und EITEL, W.: Über Verbesserungen der LUDWIG-SIPÖCZ'schen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten. Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Mathem.-Naturw. Klasse, 1911, 21. Abh.

Einleitung.

Im Jahr 1900 hat E. A. Wülfing (18) nachgewiesen, daß bei den Turmalinen die morphologischen und optischen Konstanten bestimmte Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung sind. Auf Grund umfassender, quantitativer Bestimmungen wurde hier die ganze Gruppe der Turmaline in folgende vier Reihen gegliedert:

Lithionturmaline,
Eisenoxydturmaline,
Eisenoxydulturmaline,
Magnesiaturmaline.

Ferner wurde in jener Untersuchung darauf hingewiesen, daß das eigentliche Turmalinproblem, d. h. die Aufstellung eines Mischungsgesetzes der ganzen Gruppe, durch rein rechnerische Versuche nicht weiter geführt werden könnte, als es in der Arbeit von 1888 (4), sowie in den Untersuchungen von Penfield und Foote (15) und besonders durch Tschermak (19) bis jetzt geschehen ist. Ein Fortschritt sei gewiß so lange nicht zu erwarten, als die beiden bedeutsamen Fragen nach der Oxydationsstufe des Eisens und nach den sich isomorph vertretenden Elementen eine weitere Klärung erfahren hätten, ob z. B. unter den sich isomorph vertretenden Alkalien und alkalischen Erden der Kalk nicht besser zum Natrium gezogen werde, woran sich dann die Frage nach einer etwaigen Trennung von Natrium einerseits und Lithium mit Kalium andrerseits knüpfen würde. Neben der Förderung des Problems durch weitere Analysen kann auch der von Wülfing beschrittene Weg fortgesetzt werden, von möglichst vielen und möglichst verschiedenen Turmalinen die morphologischen und physikalischen Konstanten zu ermitteln, um auf diese Weise von der Variabilität der ganzen Gruppe ein noch ausgedehnteres Bild zu erhalten und um alsdann die extremsten Glieder ausfindig machen zu können. Die vorliegende

Arbeit, die ihre Entstehung einer Anregung des Herrn Prof. Dr. Wülfing verdankt, ist im Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Heidelberg in den letzten drei Semestern ausgeführt worden.

Durch die Wülfing'sche Untersuchung von 1900, die sich auf 26 Turmalinvarietäten erstreckte und außerdem 33 Analysen von 31 Varietäten kritisch behandelte, hatten sich in den aufzustellenden Reihen zahlreiche Lücken bemerkbar gemacht, sei es, daß von einem Vorkommen keine Analyse vorlag, sei es, daß zwischen den Analysen zweier Forscher unvereinbare Widersprüche bestanden, sei es daß exakte morphologische und physikalische Bestimmungen aus Mangel an geeignetem Material früher überhaupt unausführbar waren. Aus der Reihe solcher noch der Lösung harrender Aufgaben wurden drei herausgegriffen, deren Förderung besonders wichtig und erfolgreich schien. So wurde ein neuer Turmalin auf seine morphologischen, optischen und chemischen Eigenschaften untersucht, ferner wurde ein altes Vorkommen in seinem chemischen Aufbau kontrolliert und schließlich von einem dritten Vorkommen die morphologischen Konstanten und die chemische Zusammensetzung festgestellt. Es war die in faustgroßen Kristallen im Handel vorkommende flaschengrüne Brasilianer Varietät, die hier als Brasilien E bezeichnet worden ist, bis jetzt nur einer ganz kurzen morphologischen und noch keiner physikalischen oder chemischen Behandlung unterzogen worden.[1]) Ferner waren von dem Andreasberger Vorkommen nur die optischen Konstanten festgelegt worden, denn die einzig bekannte und noch dazu sehr alte Analyse von Rammelsberg (12) schien einer Prüfung dringend zu bedürfen, und auch die morphologische Bestimmung stand gerade bei diesem Vorkommen, das dem Endglied der Reihe nahezukommen schien, noch aus. Schließlich machte das optisch und morphologisch wohldefinierte Vorkommen von Pierrepont eine Analyse nötig, um die auffallende Diskrepanz zu beseitigen, die hinsichtlich der Oxydationsstufe des Eisens zwischen den Analysen von Riggs (3)

---

[1]) Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung ist eine Arbeit von Hans Müller in den Verhandlungen der Phys. med. Ges. zu Würzburg, N. F., Bd. 42 (1912) erschienen, die auch diesen Brasilianer Turmalin E umfaßt. Es handelt sich dabei in der Hauptsache um eine kristallographische Untersuchung, die vielfach im Sinne der Reimann'schen hier noch ausführlich zur Besprechung kommenden Arbeit gehalten ist. (Siehe S. 289.)

und denen von KALB (9) bestand. Demgemäß hatten sich meine Untersuchungen auf das grüne Brasilianer, das Andreasberger und das Pierreponter Vorkommen zu erstrecken. Die Kristalle von Andreasberg und Pierrepont verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Dr. WÜLFING, der sie mir aus seiner Privatsammlung zur Verfügung stellte. Die Kristalle von Minas Geraes (Brasilien) entstammen teils der Sammlung des Heidelberger Instituts, teils wurden sie von den Mineralienhandlungen Dr. F. KRANTZ in Bonn und C. W. KESSLER in Idar erworben.

Neuformulierung des chemischen Aufbaues der Turmaline.

Die Penfieldschen Betrachtungen.

Seitdem im Jahre 1827 GMELIN (1) Turmaline analysierte, ist das Turmalinproblem immer wieder aufgegriffen worden, um es einer allen Tatsachen und theoretischen Forderungen gerecht werdenden Lösung zuzuführen; aber bis heute ohne völligen Erfolg. Einmal sind es außergewöhnliche analytische Schwierigkeiten, welche der endgültigen Erledigung entgegenstehen, so vor allem die Bestimmung der Borsäure, des Wassers und der Oxydationsstufe des Eisens. Dann aber ist mit dem Fortschritt der analytischen Methoden die Zahl der am Aufbau sich beteiligenden Elemente auf nicht weniger als 18 gestiegen, deren sehr variable isomorphe Vertretung Anlaß zu den verschiedensten einander gegenüberstehenden Deutungen der analytischen Ergebnisse gab. RIGGS (3), WÜLFING (4), SCHARIZER (5), GOLDSCHMIDT (6), RAMMELSBERG (8, 13), JANNASCH und KALB (9), KENNGOTT (10), RHEINECK (11, 14), PENFIELD und FOOTE (15), CLARKE (17) und TSCHERMAK (19, 21) versuchten auf Grund von 77 bekannt gewordenen Turmalinanalysen oder eines Teiles derselben einen gesetzmäßigen Ausdruck für das Mischungsgesetz dieses Minerals zu finden. Eine kritische Betrachtung über die voneinander abweichenden Anschauungen der verschiedenen Forscher gab PENFIELD (20). Als Ergebnis seiner Untersuchung glaubte er feststellen zu können, daß sich bis jetzt mit Bestimmtheit nur sagen lasse, daß alle Turmaline Derivate einer Borkieselsäure von der Formel $H_{20}B_2Si_4O_{21}$ seien, die bereits einer der drei RIGGS'schen, einer der drei JANNASCH-KALB'schen und den beiden WÜLFING'schen Formeln zugrunde lag. Alles, was über

diese Feststellung hinausgehe, sei lediglich Spekulation. Auch seine eigenen weiteren Angaben, daß in den Turmalinen nur zwei Hydroxylgruppen auftreten, die er den beiden Boratomen zugesellt, ferner seine Schlüsse, daß, da das Aluminium stets mehr als die Hälfte aller Wasserstoffatome vertritt, für alle Turmalinvarietäten eine Aluminiumborkieselsäure $H_9Al_3(B \cdot OH)_2 \cdot Si_4O_{19}$ charakteristisch sei, wären demnach ebenfalls nur Spekulation. Den Gipfel auf diesem spekulativen Gebiet erreicht wohl der genannte Forscher mit der Behauptung, daß in der eben genannten Formel der „Masseneffekt“ des neunwertigen Radikals $Al_3(B \cdot OH)_2Si_4O_{19}$ so außerordentlich überwiegend sei, daß es keinen Unterschied mache, ob die neun Wasserstoffatome zum größten Teil durch das dreiwertige Aluminium oder durch die zweiwertigen Metalle Magnesia und Eisen ersetzt seien. Und zwar erfolge, wie PENFIELD wiederholt betont, diese isomorphe Vertretung, „ohne daß dadurch ein ausgesprochener Wechsel in der Kristallform hervorgerufen würde“. Es geht nun aus dieser und aus anderen ähnlichen Bemerkungen nicht hervor, was PENFIELD unter einem „ausgesprochenen Wechsel der Kristallform“ versteht. Sollte er damit aber ausdrücken wollen, daß überhaupt kein feststellbarer und meßbarer Einfluß der isomorphen Vertretung stattfinde, so ist dies nach den Arbeiten WÜLFINGS, WOROBJEFFS und nach der hier vorliegenden Untersuchung endgültig als unrichtig nachgewiesen. Aber auch die anderen Schlüsse PENFIELDS, die sich aus seiner Annahme eines Masseneffekts ergeben, sowie die Ablehnung der Aufstellung bestimmter Turmalinreihen sind nicht unwidersprochen geblieben. So betonte ihm gegenüber TSCHERMAK (19, S. 160), daß, da die chemische Zusammensetzung der Turmaline kontinuierliche Änderungen darbietet, nicht von einer zufälligen und wechselnden Substitution gesprochen werden dürfe, sondern daß allein von einer isomorphen Mischung die Rede sein könne.

Das dritte Tschermaksche Molekül.

TSCHERMAK hielt an den beiden von WÜLFING (4) aufgestellten Typen $Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63}$ (Alkaliturmaline), $Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$ (Magnesiaturmaline) fest, mit denen dieser an Hand der RIGGS'-schen Analysen das Mischungsgesetz darstellte. TCHERMAK zeigte, daß die von WÜLFING bereits betonte Schwierigkeit, einige magnesiareiche Turmaline auf diese Formeln zurückzuführen, am ein-

fachsten durch die Aufstellung einer dritten Verbindung als Mischungskomponente beseitigt würde. Als solche stellte er (19, p. 161) unter Hinweis auf die Ähnlichkeit des chemischen Aufbaues von Glimmer und Turmalin, sowie auf deren paragenetisches Verhalten und die Umwandlung von Turmalin in Glimmer (22) die Formel $Si_{12}B_6Al_8Mg_{12}H_8O_{61}$ auf und zeigte an Hand von drei RIGGS'schen Analysen (Turmalin von Pierrepont, Gouverneur und Monroe) und einer Analyse von JANNASCH und KALB (Turmalin von Tamatawe), daß diese besser bei Anwendung der drei Komponenten stimmen, als es bisher mit den beiden WÜLFING'schen Formeln allein der Fall gewesen sei. Nun war aber die Abweichung gerade dieser Analysen von WÜLFINGS Berechnung nur bei der Tonerde bemerkenswert, während TSCHERMAK nicht versucht hatte, seine neue Formel gerade an den RIGGS'schen Analysen zu erproben, die mit den beiden alten Formeln besonders hinsichtlich des Alkaligehaltes am schlechtesten gestimmt hatten. Es sind dies Analysen der Turmaline von Paris, Auburn D, Brasilien D, Stony Point und Nantic Gulf. Es soll zunächst gezeigt werden, daß die Abweichungen der Theorie vom Analysenbefund bei diesen fünf Turmalinen durch die Einführung der dritten TSCHERMAK'schen Formel nicht beseitigt, ja noch vergrößert werden. Diese fünf auf 100 % umgerechneten RIGGS'schen Analysen hatten bei der Annahme, daß Ti_2O_3, Al_2O_3 und Fe_2O_3, ebenso MnO, FeO, MgO und CaO, ferner F und OH, schließlich K_2O, Na_2O und Li_2O sich isomorph vertreten, ergeben:

Tabelle I.

	1. Paris	2. Auburn D	3. Brasilien D	4. Nantic Gulf	5. Stony Point
SiO_2	37,25	37,40	37,14	36,80	36,95
B_2O_3	9,59	10,29	10,33	10,88	10,81
Al_2O_3	37.38	36,29	35,29	32,02	35,05
MgO	9,38	9,77	10,85	14,62	11,01
Na_2O	2,48	2,38	2,62	1.93	2,41
H_2O	3,92	3,87	3,77	3,75	3,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die daraus berechneten Atomproportionen sind:

Tabelle II.

	Si	B	Al	Mg	Na	H
1.	6177	2740	7316	2326	800	4354
2.	6201	2940	7102	2423	768	4294
3.	6159	2950	6906	2692	844	4190
4.	6102	3108	6266	3626	624	4160
5.	6127	3088	6858	2732	778	4186

Prüft man nun an Hand dieser Atomproportionen die Richtigkeit der beiden Wülfing'schen und dann die Richtigkeit der drei Tschermak'schen Formeln nach dem Tschermak'schen Subtraktionsverfahren (Skapolithreihe, Sitz.-Ber., Wien. Akad. 1883, S. 1159), indem man Magnesium und Natrium der Formel entsprechend absättigt und im übrigen die Abweichung der Analyse von der Theorie einmal in Atomzahlen und dann in Prozenten der Oxyde ausdrückt, so ergibt sich:

(Siehe Tabelle III, S. 272 u. 273.)

Die prozentischen Abweichungen mögen übersichtlich in nachfolgender Tabelle IV zusammengestellt werden, der auch unter c die nach einer neuen weiter unten beschriebenen Theorie sich ergebenden Abweichungen beigefügt sind:

Tabelle IV.

		Analyse	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	H_2O
a)	Nach Wülfing 1888 (zwei Moleküle)	1	+ 8,75	+ 1,32	+ 11,13	+ 1,43
		2	+ 8,89	+ 2,02	+ 10,28	+ 1,39
		3	+ 5,64	+ 1,18	+ 6,58	+ 1,04
		4	+ 3,64	+ 1,26	+ 3,82	+ 0,99
		5	+ 6,40	+ 1,94	+ 7,51	+ 1,14
b)	Nach Tschermak 1900 (drei Moleküle)	1	+ 8,75	+ 1,32	+ 12,12	+ 1,26
		2	+ 8,89	+ 2,02	+ 11,31	+ 1,21
		3	+ 5,64	+ 1,18	+ 7,72	+ 0,84
		4	+ 3,64	+ 1,26	+ 5,37	+ 0,72
		5	+ 6,40	+ 1,94	+ 8.67	+ 0,93

	Analyse	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	H_2O
c) Nach Wülfing 1912 (drei Moleküle)	1	+ 3,17	— 0,23	+ 4,75	+ 0,60
	2	+ 2,62	+ 0,23	+ 3,17	+ 0,44
	3	— 0,48	— 0,56	— 0,37	+ 0,12
	4	+ 0,10	+ 0,22	— 0,19	+ 0,44
	5	+ 2,57	+ 0,83	+ 3,32	+ 0,56

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß durch die Einführung der dritten Tschermak'schen Formel nur im Wassergehalt eine unwesentliche Verbesserung erzielt wurde, während in der Kieselsäure und in der Borsäure die Fehler die gleichen blieben, und in der Tonerde sich die Verhältnisse noch verschlechterten. Dabei wurde bei der vorstehenden Prüfung der drei Tschermak'schen Formeln so verfahren, daß man den Betrag von Magnesia auf die beiden Magnesiamoleküle zu gleichen Teilen verteilte. Jede weitere Steigerung des dritten Moleküls hätte die Fehler noch vermehrt, jede weitere Minderung bis zur völligen Ausschaltung des dritten Moleküls die Verhältnisse aber nur verbessert, so daß sich als günstigster Fall der Mischung der drei Tschermak'schen Moleküle bei diesen fünf Turmalinen das Zurückgehen auf die beiden Wülfing'schen Moleküle darstellt. Es sei hier noch bemerkt, daß die anscheinend außerordentlich hohen prozentualen Abweichungen bei dieser Art der Prüfung in der Wahl der Elemente ihren Grund hat, die als Ausgangspunkte der Berechnung gewählt wurden. Vorzugsweise gilt dies mit Bezug auf das Natrium, das im Molekül mit dreimal weniger Atomen als Silicium und mit viermal weniger Atomen als Aluminium vorhanden ist. Eine Berechnungsweise, die von der völligen Absättigung der Kieselsäure und der Tonerde ausginge, würde naturgemäß einen viel geringeren prozentischen Fehlbetrag der Magnesia und des Natriums ergeben und damit eher den Grad der Richtigkeit der zugrunde gelegten Formeln verschleiern.

Ein neues Wülfingsches Molekül.

Nachdem so festgestellt war, daß die dritte Tschermak'sche Formel zur Erklärung der bestehenden Widersprüche nicht aus-

Tabelle III.

		Nach Wülfing 1888							Nach Tschermak 1900							
		Analyse	$Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$	Theorie	Abweichung der Atomzahlen	Abweichung in % der Oxyde		Analyse	$Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_8Mg_{12}H_8O_{61}$	Theorie	Abweichung der Atomzahlen	Abweichung in % der Oxyde	
1.	Si	6177	2400	2326	4726	+ 1451	SiO_2	+ 8,75	6177	2400	1163	1163	4726	+ 1451	SiO_2	+ 8,75
	B	2740	1200	1163	2363	+ 377	B_2O_3	+ 1,32	2740	1200	581	582	2363	+ 377	B_2O_3	+ 1,32
	Al	7316	3200	1938	5138	+ 2178	Al_2O_3	+ 11,13	7316	3200	969	775	4944	+ 2372	Al_2O_3	+ 12,12
	Mg	2326	—	2326	2326	—	MgO	—	2326	—	1163	1163	2326	—	MgO	—
	Na	800	800	—	800	—	Na_2O	—	800	800	—	—	800	—	Na_2O	—
	H	4354	1600	1163	2763	+ 1591	H_2O	+ 1,43	4354	1600	581	775	2956	+ 1398	H_2O	+ 1,26
2	Si	6201	2304	2423	4727	+ 1474	SiO_2	+ 8 89	6201	2304	1212	1211	4727	+ 1474	SiO_2	+ 8,89
	B	2940	1152	1212	2364	+ 576	B_2O_3	+ 2,02	2940	1152	606	605	2363	+ 576	B_2O_3	+ 2,02
	Al	7102	3072	2019	5091	+ 2011	Al_2O_3	+ 10,28	7102	3072	1010	807	4889	+ 2213	Al_2O_3	+ 11,39
	Mg	2423	—	2423	2423	—	MgO	—	2423	—	1212	1211	2423	—	MgO	—
	Na	768	768	—	768	—	Na_2O	—	768	768	—	—	768	—	Na_2O	—
	H	4294	1536	1212	2748	+ 1546	H_2O	+ 1,39	4294	1536	606	807	2949	+ 1345	H_2O	+ 1,21

3.	Si	6159	2532	2692	5224	+ 935	SiO_2	+ 5,64	6159	2532	1346	1346	5224	+ 935	SiO_2	+ 5,64
	B	2950	1266	1346	2612	+ 338	B_2O_3	+ 1,18	2950	1266	673	673	2612	+ 338	B_2O_3	+ 1,18
	Al	6906	3376	2243	5619	+ 1287	Al_2O_3	+ 6,58	6906	3376	1122	897	5395	+ 1511	Al_2O_3	+ 7,72
	Mg	2692	—	2692	2692	—	MgO	—	2692	—	1346	1346	2692	—	MgO	—
	Na	844	844	—	844	—	Na_2O	—	844	844	—	—	844	—	Na_2O	—
	H	4190	1688	1346	3034	+ 1156	H_2O	+ 1,04	4190	1688	673	897	3258	+ 932	H_2O	+ 0,84
4.	Si	6102	1872	3626	5498	+ 604	SiO_2	+ 3,64	6102	1872	1813	1813	5498	+ 604	SiO_2	+ 3,64
	B	3108	936	1813	2749	+ 359	B_2O_3	+ 1,26	3108	936	906	907	2749	+ 359	B_2O_3	+ 1.26
	Al	6266	2496	3022	5518	+ 748	Al_2O_3	+ 3,82	6266	2496	1511	1209	5216	+ 1050	Al_2O_3	+ 5,37
	Mg	3626	—	3626	3626	—	MgO	—	3626	—	1813	1813	3626	—	MgO	—
	Na	624	624	—	624	—	Na_2O	—	624	624	—	—	624	—	Na_2O	—
	H	4160	1248	1813	3061	+ 1099	H_2O	+ 0,99	4160	1248	906	1209	3363	+ 797	H_2O	+ 0,72
5.	Si	6127	2334	2732	5066	+ 1061	SiO_2	+ 6,40	6127	2334	1366	1366	5066	+ 1061	SiO_2	+ 6,40
	B	3088	1167	1366	2533	+ 555	B_2O_3	+ 1,94	3088	1167	683	683	2533	+ 555	B_2O_3	+ 1,94
	Al	6858	3112	2277	5389	+ 1469	Al_2O_3	+ 7,51	6858	3112	1138	911	5161	+ 1697	Al_2O_3	+ 8,67
	Mg	2732	—	2732	2732	—	MgO	—	2732	—	1366	1366	2732	—	MgO	—
	Na	778	778	—	778	—	Na_2O	—	778	778	—	—	778	—	Na_2O	—
	H	4186	1536	1366	2922	+ 1264	H_2O	+ 1,14	4186	1556	683	911	3150	+ 1036	H_2O	+ 0,93

reichte, ja dieselben noch zu erhöhen geeignet war, wurde zunächst versucht, die drei TSCHERMAK'schen Formeln durch eine vierte zu ergänzen. Es wurde dabei von dem Gedanken ausgegangen, daß der Kalk von der Magnesia zu trennen und die auch sonst bekannte isomorphe Vertretung von Kalk und Natron einerseits, von Kalium und Lithion andrerseits anzunehmen sei. Aber eingehende Rechnungen, die von Durchschnittsanalysen der kalkarmen aber magnesiareichen und der kalkreichen aber magnesiaarmen Turmaline ausgingen, brachten mit dem TSCHERMAK'schen Subtraktionsverfahren kein befriedigendes Ergebnis. Das Problem hätte auf diesem Wege nun nicht weiter gefördert werden können, wäre nicht durch die optischen Bestimmungen WÜLFINGS nachgewiesen worden, daß die magnesiareichen und die eisenreichen Turmaline in ihren Licht- und Doppelbrechungsverhältnissen sehr stark voneinander abweichen, und wäre so nicht die Frage nahegelegt worden, ob nicht auch möglicherweise im chemischen Aufbau des Turmalins Magnesia und Eisen eine verschiedene Rolle spielen, d. h. ob nicht besser ein besonderes Eisenmolekül als dritte Komponente anzunehmen sei. Auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. WÜLFING wurde also die Annahme atom-isomorpher Vertretung von Magnesia und Eisen im Turmalin fallen gelassen und unter seiner gütigen Führung ein neues Molekül, ein Eisenmolekül von der Form

$$Si_{12}B_6Al_{12}Fe_8H_8O_{63}$$

berechnet. Dieses Molekül läßt sich im Gegensatz zu dem dritten TSCHERMAK'schen Molekül auf dieselbe Säure $3(H_{20}B_2Si_4O_{21})$ zurückführen, wie sie den beiden ersten WÜLFING'schen Alkali- und Magnesiaturmalinmolekülen zugrunde gelegt wurde. Dieses dritte WÜLFING'sche Molekül bestizt außerdem die gleiche Zahl der Atome der basischen Anteile, nämlich 28 Atome, wie sie ebenfalls die beiden älteren Moleküle schon aufwiesen. Prüft man nun die drei Formeln mit dem TSCHERMAK'schen Subtraktionsverfahren an den oben angeführten fünf Analysen, indem man nun Fe, Mg und Na absättigt und nach dem Vorschlag PENFIELDS (15) das Titan als Ti_2O_3 auffaßt und isomorph mit Al_2O_3, ebenso MnO als isomorph mit FeO in die Rechnung einführt, im übrigen aber dieselben isomorphen Vertretungen wie oben annimmt, so erhält man jetzt:

Tabelle V.

		Nach Wülfing 1912							
		Analyse	$Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_{12}Fe_8H_8O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$	Theorie	Abweichung in Atomzahlen		Abweichung in % der Oxyde
1.	Si	5845	2268	2556	494	5318	+ 527	SiO_2	+ 3,17
	B	2592	1134	1278	247	2659	— 67	B_2O_3	— 0,23
	Al	6922	3024	2556	412	5992	+ 930	Al_2O_3	+ 4,75
	Fe	1704	—	1704	—	1704	—	FeO	—
	Mg	494	—	—	494	494	—	MgO	—
	Na	756	756	—	—	756	—	Na_2O	—
	H	4126	1512	1704	247	3463	+ 663	H_2O	+ 0,60
2.	Si	5812	2112	2988	278	5378	+ 434	SiO_2	+ 2,62
	B	2756	1056	1494	139	2689	+ 67	B_2O_3	+ 0,23
	Al	6656	2816	2988	232	6036	+ 620	Al_2O_3	+ 3,17
	Fe	1992	—	1992	—	1992	—	FeO	—
	Mg	278	—	—	278	278	—	MgO	—
	Na	704	704	—	—	704	—	Na_2O	—
	H	4028	1408	1992	139	3539	+ 489	H_2O	+ 0,44
3.	Si	5783	2376	2895	592	5863	— 80	SiO_2	— 0,48
	B	2770	1188	1447	296	2931	— 161	B_2O_3	— 0,56
	Al	6484	3168	2895	493	6556	— 72	Al_2O_3	— 0,37
	Fe	1930	—	1930	—	1930	—	FeO	—
	Mg	592	—	—	592	592	—	MgO	—
	Na	792	792	—	—	792	—	Na_2O	—
	H	3938	1584	1930	296	3810	+ 128	H_2O	+ 0,12
4.	Si	5882	1806	1722	2337	5865	+ 17	SiO_2	+ 0,10
	B	2996	903	861	1168	2932	+ 64	B_2O_3	+ 0,22
	Al	6040	2408	1722	1948	6078	— 38	Al_2O_3	— 0,19
	Fe	1148	—	1148	—	1148	—	FeO	—
	Mg	2337	—	—	2337	2337	—	MgO	—
	Na	602	602	—	—	602	—	Na_2O	—
	H	4014	1204	1148	1168	3524	+ 490	H_2O	+ 0,44
5.	Si	5889	2244	1778	1441	5463	+ 426	SiO_2	+ 2,57
	B	2968	1122	889	721	2732	+ 236	B_2O_3	+ 0,83
	Al	6620	2992	1778	1201	5971	+ 649	Al_2O_3	+ 3,32
	Fe	1185	—	1185	—	1185	—	FeO	—
	Mg	1441	—	—	1441	1441	—	MgO	—
	Na	748	748	—	—	748	—	Na_2O	—
	H	4028	1496	1185	721	3402	+ 626	H_2O	+ 0,56

Diese Rechnungen zeigen, daß durch die Ersetzung der TSCHERMAK'schen Formel $Si_{12}B_6Al_8Mg_{12}H_8O_{61}$ durch die neue WÜLFING'sche Formel $Si_{12}B_6Al_{12}Fe_8H_8O_{63}$ viel geringere Abweichungen bewirkt werden, daß also die neue Auffassung einen wesentlichen Fortschritt bedeutet (s. o. Tabelle IV, S. 270). Die prozentische Zusammensetzung dieser drei Moleküle ist:

Tabelle VI.

	I.	II.	III.
	$Si_{12}B_6Al_{16}Na_4H_8O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_{12}Fe_8H_8O_{63}$	$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$
SiO_2	37,16	32,99	36,50
B_2O_3	10,78	9,57	10,59
Al_2O_3	41,99	27,95	25,78
FeO	—	26,20	—
MgO	—	—	24,40
Na_2O	6,37	—	—
H_2O	3,70	3.29	2,73
	100,00	100,00	100,00

Um im einzelnen nachzuweisen, wie weit nunmehr die neue Theorie mit dem Analysenbefund übereinstimmt, seien die berechneten Werte der obigen fünf Analysen neben die gefundenen gesetzt.

(Siehe Tabelle VII, S. 277.)

Nachdem so für die fünf Analysen, die sich weder mit den beiden WÜLFING'schen Formeln noch mit dem diesen hinzugefügten dritten TSCHERMAK'schen Molekül hatten deuten lassen, die Brauchbarkeit des neuen Moleküls erkannt war, mußte diese auch noch einmal an drei solchen Analysen geprüft werden, die abwechselnd je eines der drei Moleküle in extremem Betrag enthalten, dann aber auch noch an einem solchen Turmalin, in dem alle drei Moleküle ungefähr im Gleichgewicht, d. h. zu einem gleich hohen Prozentsatz vertreten sind. Von den bisher bekannt gewordenen

Tabelle VII.

	1. Paris		2. Auburn D		3. Brasilien D		4. Nantic Gulf		5. Stony Point	
	berech.	gef.	berech.	gef.	berech.	gef.	berech.	gef.	berech.	gef.
	45% I	—	42% I	—	40% I	—	31% I	—	45% I	—
	48% II	—	54% II	—	52% II	—	30% II	—	33% II	—
	7% III	—	4% III	—	8% III	—	39% III	—	22% III	—
SiO_2	35,11	35,25	34,88	35,05	34,94	34,87	35,65	35,47	35,64	35,51
B_2O_3	10,18	9,07	10,11	9,64	10,13	9,70	10,34	10,49	10,34	10,39
Al_2O_3	34,12	35,38	33,76	34,02	33,40	33,13	31,46	30,86	33,79	33,83
FeO	12,58	12,26	14,15	14,31	13,62	13,91	7,86	8,25	8,64	8,51
MgO	1,71	1,99	0,98	1,12	1,95	2,38	9,52	9,45	5,37	5.81
Na_2O	2,87	2,34	2,68	2,23	2,55	2,46	1.97	1,87	2,87	2,32
H_2O	3,43	3,71	3,44	3,63	3,41	3,55	3,20	3,61	3,35	3,63
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Analysen stellen die Turmaline von Brazil A und von Rumford A solche mit sehr hohem Gehalt an Alkalien dar; der von Alabaschka weist den größten Betrag an Eisenoxydul, der von Hamburg den extremsten Prozentteil an Magnesia auf, während der Turmalin von Tamatawe ähnlich dem oben bereits angeführten von Stony Point von allen drei Komponenten erhebliche Mengen enthält. Daß die neue Formel in Verbindung mit den beiden früheren WÜLFING'schen auch dieser Prüfung standhält, möge die folgende Gegenüberstellung von Berechnung und Analysenbefund jener vier Turmaline dartun:

Tabelle VIII.

	Brazil A		Alabaschka		Hamburg		Tamatawe	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
	93% I	—	41% I	—	20% I	—	34% I	—
	5% II	—	**54**% II	—	4% II	—	31% II	—
	2% III	—	5% III	—	**76**% III	—	35% III	—
SiO_2	36,94	36,72	34,87	35,28	36,49	35,88	35,64	36,15
B_2O_2	10,72	9,93	10,12	9,10	10,59	10,64	10,34	9,84
Al_2O_3	40,96	41,89	33,60	33,67	29,11	29,22	31,96	32,03
FeO	1,31	1,30	14,15	14 38	1,05	0,88	8,12	8,29
MgO	0,49	0,41	1,22	1,70	18,54	18,57	8,54	8,67
Na_2O	5,92	5,90	2,61	2,32	1,27	1,08	2,17	2,18
H_2O	3,66	3,85	3,43	3,55	2,95	3,53	3,23	2,84
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Faßt man nach dieser Prüfung die 35 besten Turmalinanalysen [20 von RIGGS (3), 10 von JANNASCH und KALB (9), 2 von PENFIELD und FOOTE (15), und schließlich unsre 3 neuen von DITTRICH, die weiter unten noch ausführlich behandelt werden sollen] zusammen, indem man dieselbe isomorphe Vertretung wie oben zugrunde legt, die auf 100 % umgerechneten Analysen nach ihrem Gehalt an Magnesia ordnet und sie in einem OSANN'schen Dreieck nach ihrem prozentischen Gehalt an den drei Molekülen darstellt, so erhält man:

(Siehe Tabelle IX, S. 280 u. 281.)

Aus der folgenden Darstellung im OSANN'schen Dreieck (Fig. 1) geht hervor, daß bis jetzt nur das Alkalimolekül fast rein in der Natur aufgefunden wurde (Brazil A), während das Eisenmolekül vorläufig nur in einem maximalen Betrag von 54 % (Alabaschka und Andreasberg) und das Magnesiamolekül in einem solchen

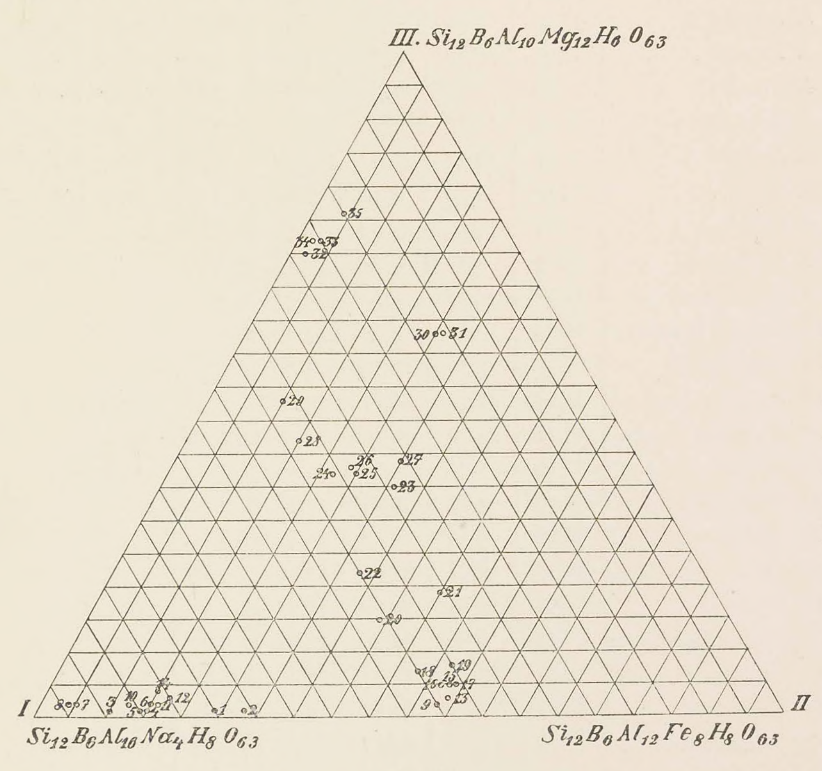


Fig. 1.

von 76% (Hamburg) nachgewiesen werden konnte. Zur weiteren Prüfung der neuen Mischungstheorie auf ihre definitive Richtigkeit sind zunächst noch Analysen von eisenoxydul- und solche von magnesiareicheren Turmalinen abzuwarten.

Drei neue Turmalinanalysen.

Zur Prüfung der vorliegenden neuen Theorie sowie zur Klärung der bestehenden Widersprüche einiger Analysen, schließlich zur Förderung der Systematik der Turmaline schien es von einiger Bedeutung, die Turmaline von Brasilien E, Pierrepont und

Tabelle IX.

Nr.	Vorkommen	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	H_2O
1.	Rumford B . .	36,36	10,17	37,92	6,71	0,24	5,05	3,55
2.	Auburn C . .	35,28	9,67	37,73	7,59	0,27	5,19	4,27
3.	Auburn A . .	37,75	10,15	39,38	2,75	0,30	5,26	4,41
4.	Brazil C . . .	36,62	9,79	38,04	5,40	0,31	6,16	3,68
5.	Brazil B . . .	36,85	10,14	39,18	3,73	0,34	6,03	3,73
6.	Auburn B. . .	37,47	10,44	37,62	4,37	0,39	5,29	4,42
7.	Brazil A . . .	36,72	9,93	41,89	1,30	0,41	5,90	3,85
8.	Rumford A . .	37,50	9,84	41,60	0,60	0,46	5,67	4,33
9.	Buchworth . .	35,46	8,33	34.34	14,24	0,50	3,43	3,70
10.	Brasilien E . .	37,10	11,34	38,77	3,14	0,52	5,75	3,38
11.	Parado Perahy .	36,27	10,43	38,13	4,80	0,61	6,32	3,44
12.	Brasilien gr. . .	37,14	9,11	40,12	4,75	0,66	4,43	3,79
13.	Andreasberg . .	34,77	11,13	32,76	14,00	0,85	3,45	3,04
14.	Haddam P. . .	36,27	10,79	38,84	4,09	1,05	5,39	3,57
15.	Auburn D . .	35,05	9,64	34,02	14,31	1,12	2,23	3,63
16.	Mursinsk . . .	34,75	8,90	35,06	14,01	1,44	2,72	3,12
17.	Alabaschka . .	35,28	9,10	33,67	14,38	1,70	2,32	3,55
18.	Paris	35,25	9,07	35,38	12,26	1,99	2,34	3,71
19.	Brazil D . . .	34,87	9,70	33,13	13,91	2,38	2,46	3,58
20.	Piedra blanca .	35,10	9,75	34,28	10,42	3,77	2,98	3,70
21.	Haddam R . .	35,07	9,96	31,90	12,00	5,05	2,39	3,63
22.	Stony Point . .	35,51	10,39	33,83	8,51	5,81	2,32	3,63
23.	Tamatawe. . .	36,15	9,84	32,03	8,29	8,67	2,18	2,84
24.	Ohlapian . . .	35,90	9,85	33,82	5,49	9,02	2,69	3,23
25.	Ramfossen . .	36,16	8,58	33,31	7,11	9,08	2,81	2,95
26.	Snarum . . .	35,84	10,00	32,17	6,60	9,24	3,18	2,97
27.	Nantic Gulf . .	35,47	10,49	30,86	8,25	9,45	1,87	3,61
28.	Monroe . . .	36,80	9,76	32,65	3,84	10,28	2,84	3,83
29.	Oxford	36,70	10,08	33,03	2,50	11,33	2,57	3,79
30.	Pierrepoint D .	36,85	11,77	26,69	6,24	13,61	1,35	3,51
31.	Pierrepoint R .	36,17	10,31	26,34	8,32	13,66	1,67	3,53
32.	Gouverneur . .	37,72	10,83	28,86	0,65	16,23	1,85	3,86
33.	Dekalb R . . .	37,09	10,64	29,12	0,52	17,29	1.52	3,82
34.	Dekalb P . . .	36,87	10,85	29,83	0,23	17,50	1,29	3,43
35.	Hamburg . . .	35,88	10,64	29,22	0,88	18,57	1,08	3,53

Tabelle IX.

Summe	°/o v. Mol. I	°/o v. Mol. II	°/o v. Mol. III	Analytiker:
100,00	75	24	1	Riggs
100,00	71	28	1	"
100,00	89	10	1	"
100,00	84	15	1	"
100,00	85	14	1	"
100,00	83	15	2	"
100,00	93	5	2	"
100,00	94	4	2	"
100,00	45	53	2	Jannasch-Kalb
100,00	86	12	2	Dittrich-Noll
100,00	82	16	2	Jannasch-Kalb
100,00	80	17	3	"
100,00	43	54	3	Dittrich-Noll
100,00	81	15	4	Penfield-Foote
100,00	42	54	4	Riggs
100,00	43	52	5	Jannasch-Kalb
100,00	41	54	5	"
100,00	45	48	7	Riggs
100,00	40	52	8	"
100,00	46	39	15	Jannasch-Kalb
100,00	36	45	19	Riggs
100,00	45	33	22	"
100,00	34	31	35	Jannasch-Kalb
100,00	41	22	37	"
100,00	38	25	37	"
100,00	38	24	38	"
100,00	31	30	39	Riggs
100,00	43	15	42	"
100,00	42	10	48	"
100,00	16	26	58	Dittrich-Noll
100,00	17	28	55	Riggs
100,00	28	2	70	"
100,00	25	3	72	"
100,00	26	2	72	Penfield-Foote
100,00	20	4	76	Riggs

Andreasberg einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen. Da bei den ganz ungewöhnlichen Schwierigkeiten, die einwandfreien Turmalinanalysen entgegenstehen, der Verfasser nicht ohne außerordentlichen Zeitaufwand die Analysen hätte selbst ausführen können — von denen übrigens RAMMELSBERG selbst einem so erfahrenen Analytiker wie RIGGS gegenüber sagte: „Kein Thema für Anfänger!“ — wurden diese analytischen Arbeiten Herrn Prof. Dr. DITTRICH in Heidelberg übertragen. Zur Förderung des Unternehmens war es weiter von großem Wert, daß es gerade in diesem Jahr den Herren DITTRICH und EITEL (29) gelungen war, nach einem verbesserten Verfahren auch das äußerst festgebundene Wasser in Silikaten quantitativ auszutreiben, und daß ferner Herr F. NOLL, ein Schüler des Herrn Prof. JANNASCH in Heidelberg, zur gleichen Zeit eine neue Methode zur Borsäurebestimmung ausgearbeitet hatte, die er in liebenswürdiger Weise auch an meinen Turmalinen erprobte. Herrn Prof. DITTRICH wie Herrn NOLL bin ich für das Interesse, das sie meiner Arbeit schenkten, zu großem, auch hier zum Ausdruck gebrachten Dank verpflichtet.

Prüfung der Reinheit des Materials und spezifische Gewichtsbestimmung: Für die Analysen war es zunächst von Wichtigkeit, reines und einheitliches Material zu erhalten, zumal es den Anschein hat, als ob dies bei manchen bisherigen Analysen nicht genügend beachtet worden sei. Die aus durchaus frischer, unzersetzter Substanz bestehenden Kristalle wurden zerkleinert, auf gleiches Korn gebracht und mit Jodmethylenbenzol im Scheidetrichter bei 18°—20° Zimmertemperatur getrennt. Dabei ergab sich, daß der Turmalin Brasilien E, eine sehr vollkommene Homogenität zeigte. Bis auf einige leichtere Splitterchen ließ sich für eine Menge von 6 gr das spezifische Gewicht dieser Varietät zu 3,064 ± 0,002 bestimmen. Der Turmalin von Pierrepont, dessen Homogenität bereits von WÜLFING an drei Prismen optisch bestimmt war, zerfiel bei der Scheidung in zwei sehr ungleiche Teile, wovon die weitaus größere Partie ein spezifisches Gewicht von 3,120 ± 0,003 zeigte, während sich nur ein sehr kleiner Teil als wesentlich leichter, uneinheitlich und mit Quarzpartikelchen behaftet erwies, so daß das für die Analyse gewonnene Material sowohl als vollkommen rein und homogen als auch als typisch für dies Vorkommen angesprochen werden durfte. Überdies wurde hier wie beim Turmalin von Andreasberg stets

noch unter dem Mikroskop die Substanz auf ihre Freiheit von Beimengungen geprüft. Nicht weniger einheitlich als der Turmalin von Pierrepont erwies sich der von Andreasberg, von dessen Hauptmenge, für die sich das spezifische Gewicht von 3,250 ± 0,003 ergab, sich ein sehr kleiner Teil als leichter und einige Splitterchen als schwerer trennen liesen. Die Methoden und Belege der Analysen sind im Anhang S. 314—317 mitgeteilt.

Die chemische Untersuchung der drei Turmaline ergab im einzelnen die folgenden Daten:

(Siehe Tabelle X, S. 284.)

Die Mittelwerte dieser Einzelbestimmungen sind in Tabelle XI zusammengefaßt. Beigefügt sind Analysen verwandter Art.

Tabelle XI.

Vorkommen	Brasilien E	Brasilien C	Pierrepont	Pierrepont	Pierrepont	Andreasberg	Andreasberg
Spez. Gew.	3,064	3,08	3,120	3,076	3,080	3,250	3,243
Analyse von	Dittrich-Noll	Riggs	Dittrich-Noll	Kalb-Jannasch	Riggs	Dittrich-Noll	Rammelsberg
SiO_2	37,74	36,91	35,86	35,84	35,61	34,01	36,06
TiO_2	—	—	0,70	0,54	0,55	0,61	—
B_2O_3	11,54	9,87	11,46	8,00	10,15	10,89	9,95
Al_2O_3	38,43	38,13	22,91	26,10	25,29	28,80	30,34
Fe_2O_3	1,58	0,31	2,56	3,90	0,44	4,37	—
FeO	1,93	3,19	6,08	4,51	8,19	13,57	17,40
MnO	1,25	2,22	—	—	—	0 12	0,11
MgO	0,06	0,04	11,06	11,91	11,07	0,42	0,78
CaO	0,66	0,38	3,04	3,25	3,31	0,58	0,72
Na_2O	2,37	2,70	1,19	2,63	1,51	2,03	1,36
Li_2O	1,66	1,61	—	—	—	0,10	—
K_2O	0,07	0,28	0,20	0,41	0,20	0,20	0,58
H_2O	3,21	3,64	2,99	3,05	3.34	2,92	2,70
F	0,57	0,14	0,72	0,55	0,27	0 71	0,59
	101,07	99,45	99,77	100,69	99,93	99,33	100,59

Tabelle X.

	Brasilien E					Andreasberg			Pierrepont							
SiO_2	37,74	—	—	—	—	34,01	—	—	36,00	35,82	35,89	35,75	—	—	—	—
TiO_2	—	—	—	—	—	0,61	—	—	0.70	—	—	—	—	—	—	—
B_2O_3	11,54	—	—	—	—	10,89	—	—	—	—	—	—	11,46	—	—	—
Al_2O_3	38,43	—	—	—	—	28,80	—	—	23,78	—	24,13	23,81	—	—	—	—
Fe_2O_3	1,58	—	—	—	—	4,37	—	—	—	—	2,70[1])	2,43	—	—	—	—
FeO	2,10	1,76	1,85	1,88	2,06	13,54	13,61	—	—	—	—	—	—	6,08[1])	—	—
MnO	1,25	—	—	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0.06	—	—	—	—	0,42	—	—	—	11,09	10.97	11,12	—	—	—	—
CaO	0,66	—	—	—	—	0,58	—	—	3,06	3,03	2,94	3,12	—	—	—	—
Na_2O	2,37	—	—	—	—	1,73	—	2,32	1,19	—	—	—	—	—	—	—
Li_2O	1,66	—	—	—	—	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K_2O	0,07	—	—	—	—	0,20	—	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—
H_2O	3,23	3,19	—	—	—	2,92	—	2,92	—	—	3,05	—	—	—	2,93	—
F	0,57	—	—	—	—	0,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,72

[1]) Siehe Analysenbeleg, S. 316.

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu ersehen, daß bei allen drei Vorkommen bisher 1—3 % Borsäure zu wenig gefunden wurde. Selbst wenn die Vermutung von Herrn Noll richtig sein sollte, daß im Turmalin noch ein bis jetzt nicht erkanntes Element enthalten sei, das im Destillat mit der Borsäure übergeht und ähnlich wie die Borsäure wirkt, so daß also die Bestimmung der Borsäure stets zu hoch ausfällt, so wird dadurch der außerordentliche Unterschied der neuen Borsäurebestimmungen von den früheren nicht beseitigt. Wie dieser Gehalt an Borsäure, der (wie aus der Tabelle XII hervorgeht) auch die durch die neue Theorie geforderte Menge nicht unwesentlich übersteigt, zu erklären ist (ob nicht vielleicht doch durch eine isomorphe Vertretung von B_2O_3 durch Al_2O_3?), können erst weitere Analysen dartun. Jedenfalls scheinen die neuen Analysen von Pierrepont und Andreasberg im Vergleich mit den alten darauf hinzuweisen, daß mit diesem jetzt höher gefundenen Betrag an Borsäure eine geringere Menge von Tonerde auftritt. — Von ganz besonderer Bedeutung aber sind die neuen Dittrich'schen Analysen für die Frage nach der Oxydationsstufe des Eisens. Nach den vorliegenden neuen exakten und teilweise fünfmal wiederholten Bestimmungen kann es nunmehr keinem Zweifel mehr unterliegen, daß im Gegensatz zu Penfields Ansicht das Eisen im Turmalin in beträchtlicher Menge als dreiwertiges Eisen vorkommt. Bei dem grünen Turmalin Brasilien E wurden 1,27 % F_2O_3 mehr gefunden als Riggs feststellte, beim Pierreponter Vorkommen wurde nicht soviel wie von Jannasch-Kalb, aber auch hier 2,12 % mehr als von Riggs gefunden. Vor allem aber wurden bei der Andreasberger Varietät, bei der Rammelsberg überhaupt kein Eisenoxyd fand, 4,37 % F_2O_3 bestimmt. Bemerkenswert ist ferner noch der Unterschied von 0,97 % im Mangangehalt der beiden Analysen der sonst so ähnlichen Brasilianer Vorkommen; auffallend bleibt die Differenz von über 1 % im Na_2O Gehalt des Pierreponter Vorkommens von Dittrich und Riggs gegenüber der Bestimmung von Jannasch-Kalb. Es dürften die ähnlichen Angaben von Riggs und Dittrich wohl als die richtigeren anzusprechen sein. Im übrigen stimmen die Analysen im wesentlichen überein.

Zum Vergleich dieser Analysenbefunde mit der neuen Theorie diene Tabelle XII. Unter I soll wie oben das Natronmolekül, unter II das Eisenmolekül und unter III das Magnesiummolekül

verstanden werden. Bei den z. T. unlösbaren Widersprüchen zwischen den Angaben über den Turmalin von Pierrepont sind die in dieser Tabelle XII unter „gefunden" aufgeführten Zahlen als Mittelwerte gewonnen, nachdem vorher bei RIGGS die Zahlen für Fe_2O_3 und FeO den anderen Befunden entsprechend abgeändert worden waren.

Tabelle XII.

	Brasilien E		Andreasberg		Pierrepont	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
	86% I 12% II 2% III		43% I 54% II 3% III		19% I 22% II 59% III	
SiO_2	36,64	37,10	34 88	34,77	35,85	36,66
B_2O_3	10,64	11,34	10,13	11,13	10,40	10,11
Al_2O_3	39,98	38,77	33,92	32,76	29,34	28,26
FeO	3,14	3,14	14,15	14,00	5,76	5,51
MgO	0,49	0,52	0,73	0,85	14,40	13,98
Na_2O	5,48	5,75	2,74	3,45	1,21	2,00
H_2O	3.63	3,38	3,45	3,04	3,04	3,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In jüngster Zeit haben L. DUPARC, M. WUNDER und R. SABOT (27) neun neue Analysen von Rubelliten von Madagaskar veröffentlicht, von denen einige, deren Turmaline gleichzeitig ungewöhnlich niedrige Licht- und Doppelbrechung zeigen, einen sehr hohen Gehalt an Kalk, Lithion und Wasser und kein Eisenoxydul aufweisen. Diese Turmaline lassen sich nicht als Mischungen der von uns für alle übrigen Turmaline als zureichend erkannten Moleküle darstellen. Einstweilen ist das Material zu selten, um durch analytische Revisionen die vorliegende Theorie zu prüfen oder aber um die Chemie der Turmaline aufs neue in Fluß zu bringen. Ferner sollte, um die Anschauung über die Beziehungen zwischen Morphologie und chemischer Zusammensetzung weiter zu klären, das von WOROBJEFF so exakt bestimmte Vorkommen von Ceylon in seinen verschiedenen Gliedern eingehend der chemischen Untersuchung unterworfen werden, und schließlich

sollten zur Förderung des Turmalinproblems die optischen Konstanten der in der Mitte des OSANN'schen Dreieckes gelegenen Turmaline von Monroe, Oxford, Stony Point usw. festgelegt werden, um das nur durch die eine Bestimmung des Turmalins von Tamatawe dargestellte Licht- und Doppelbrechungsmaximum noch genauer zu fixieren.[1])

---

[1]) Während der Drucklegung der vorliegenden Untersuchung erscheint eine Arbeit von W. T. SCHALLER (Washington), „Beitrag zur Kenntnis der Turmalingruppe" (Zeitschr. f. Krist., *51*, 1912, p. 320—343). Diese Veröffentlichung, die ebenfalls die Beziehungen der optischen und morphologischen Eigenschaften der Turmaline zu ihrem chemischen Aufbau behandelt, bringt in ihrem experimentellen Teil u. a. fünf neue Analysen. Wieweit diese auf die oben entwickelte Theorie passen, zeigt nachfolgende Tabelle:

	1.		2.		3.		4.		5.	
	Elba (blaßrot)		Mesa Grande (blaßgrün)		Ramona (schwarz)		Mesa Grande (rot)		Lost Valley (schwarz)	
Spez. Gew.	3,05		3,04		3,22		3,04		3,16	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
	98%I 2%II — III		90%I 10%II — III		47%I 50%II 3%III		95%I 2%II 3%III		39%I 45%II 16%III	
SiO_2	37,08	37,28	36,74	36,50	35,06	35,27	37,06	37,10	35,18	35,77
B_2O_3	10,76	10,11	10,66	10,54	10,17	10,45	10,75	10,52	10.21	10,56
Al_2O_3	41.71	43,16	40,59	41,06	34,48	36,28	41,22	41,65	33,08	33,36
MgO	—	—	—	—	0,73	0,44	0,73	0,85	3,90	3,76
FeO	0,52	0,22	2,62	2,61	13,10	12,12	0,52	0,42	11,79	11,11
Na_2O	6,24	5,77	5,73	5,83	2,99	1,92	6,05	5,94	2,48	2,15
H_2O	3,69	3,46	3.66	3,46	3,47	3,52	3,67	3,52	3,36	3,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht, daß die Analysen 2, 4 und 5 ausgezeichnet mit unserer neuen Theorie übereinstimmen, während bei 1 und 3 Unterschiede bis zu 1,8 % bei Tonerde und bis zu 1 % bei Alkalien und Eisenoxydul sich ergeben. Solche vereinzelten Abweichungen erscheinen doch nicht erheblich genug, um so komplizierte Hypothesen, wie sie W. T. SCHALLER aufstellt, als nötig anzusehen.

Morphologische Untersuchungen.

Die zurzeit bestehenden gegensätzlichen Auffassungen.

Die komplizierten chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Glieder der Turmalinreihe mit der großen Variabilität ihrer Komponenten, wie auch die wechselvollen Kristallisationsbedingungen, unter denen oft das Wachstum ein und desselben Individuums in seinen verschiedenen Entwicklungsstadien erfolgt, haben sich besonders merklich im Aufbau dieser Kristalle ausgeprägt, sei es daß diese Kristalle sich durch isomorphe Schichtung oder durch eine auffallende Inkonstanz der Flächenwinkel auszeichnen.

So sehr nun auch die Forscher im allgemeinen in der Feststellung dieser morphologischen Schwankungen einig sind, so sehr weichen die Erklärungen der Ursachen dieser Schwankungen und deren gesetzmäßige Ausdeutung, falls man eine solche überhaupt für zulässig hielt, voneinander ab. So vertritt z. B. M. W. Jeroféjew (2, S. 8 Anmerkung) die Ansicht, daß die Abweichungen durch eine nicht parallele Verwachsung von mehreren Individuen entstehen und „daß die Zusammenwachsung nach bestimmten Flächen jedoch so stattfinde, daß die Einzelkristalle gegeneinander verschoben oder um einen kleinen Winkel gedreht sind, was eine Schwankung in den Winkelwerten zur Folge hat, die man geneigt sein könnte, unberechtigterweise mit der chemischen Zusammensetzung in Verbindung zu bringen". Demgegenüber gelang es Wülfing (18), an reichem, kritisch ausgewähltem Material nachzuweisen, daß die Winkelschwankungen der verschiedenen Vorkommen nicht als zufällig oder als Folge ungesetzmäßig gebildeter Vizinalflächen zu betrachten seien, sondern daß sie ganz bestimmte Funktionen der chemischen Zusammensetzung darstellen. Und zwar so, daß mit dem steigenden Gehalt an Magnesia und Eisen eine Verlängerung der c-Achse verbunden sei, während umgekehrt an Lithion reiche und an Monoxyd arme Turmaline eine beträchtlich kürzere c-Achse aufwiesen. Quantitativ ließ sich an den vorläufig äußersten Gliedern der Reihe das Anwachsen des Winkels $R:R$ von $46^0 48' \pm 3'$ (St. Gotthard) bis auf $47^0 15' \pm 2'$ (Pierrepont), also um eine Winkeländerung von $0^0 27'$ und mit Einschluß der äußersten Fehlergrenzen eine solche von $0^0 32'$ bestimmen, was einem Anwachsen der c-Achse von $0{,}4469 \pm 0{,}0006$ auf $0{,}4521 \pm 0{,}0004$,

also einer Längenänderung von 0,0052 entspricht. Trotz der exakten Feststellung dieser die Fehlergrenze mindestens sechsmal übersteigenden Schwankung im Turmalingebäude veröffentlichte G. Reimann (25) sechs Jahre später eine Arbeit, in der er glaubt, dem Brasilianer und dem Ceyloner Turmalin dasselbe Achsenverhältnis zuweisen zu dürfen. Das sind aber zwei Vorkommen, denen in der Wülfing'schen Reihe Rhomboeder-Winkel von $46^{0}53' \pm 2'$ und $47^{0}14' \pm 1'$ zukommen, die also um 24' voneinander abweichen. Einen Grund für seine Annahme, die Wülfings Resultaten völlig entgegengesetzt ist, gibt Reimann nicht an. Es scheint dagegen, daß er alle Messungen (er maß an 160 Kristallen 926 Winkel) ohne kritische Auswahl aneinanderreihte und so natürlich durch Vizinalflächen und Wachstumsstörungen Winkelschwankungen feststellte, die allein bei dem von ihm untersuchten Brasilianer Vorkommen dreimal größer sind ($R:R = 46^{0}3' - 47^{0}47' = 1^{0}44'$) als die größten Unterschiede der äußersten Glieder der Wülfing'schen Reihe. Ein solches Verfahren erscheint aber für Schlüsse, wie sie Reimann zieht, unzulässig, wenn man sieht, daß bei Verzicht auf Verwertung jedes Kristalls sich sehr wohl bei den meisten Vorkommnissen Individuen finden lassen, die gute Reflexe liefern und deren Winkelschwankungen bei demselben Vorkommen nicht größer sind als bei den meisten anderen Mineralien. Scheiden so die Kristalle mit deutlichen Wachstumsstörungen für eine kritische morphologische Untersuchung von vornherein aus, und zeigt es sich, daß auch bei den Messungen sorgfältig ausgewählter Kristalle Abweichungen vorkommen, so läßt sich durch Häufung der Messungen der Nachweis führen, daß diese im übrigen durchaus nicht sehr erheblichen Abweichungen nur vereinzelt und im Verhältnis zu den vielen Werten, die um einen engbegrenzten Mittelwert schwanken, unter sich beziehungslos auftreten. Diesen engbegrenzten Mittelwert werden wir dann wie bei jedem anderen Mineral als denjenigen ansprechen dürfen, der dem betreffenden Vorkommen eigen ist. **Das Kriterium der Häufung bestimmter Werte** erscheint umso zulässiger, als auch die (weiterhin behandelten) Ergebnisse der optischen Untersuchungen zu denselben Schlüssen führen. Aus diesem Grunde und angesichts der Tatsache, daß die umfassende und gründliche Arbeit V. v. Worobieffs (16) über den Ceyloner Turmalin eine schöne Bestätigung der Resultate Wülfings liefert, wird man wohl auch

die Vorstellung PFNFIELDS (15, S. 124) vom Masseneffekt ablehnen müssen, der die Vermutung ausspricht, daß die verschiedenen Turmalinvarietäten als Salze einer Turmalinsäure zu betrachten seien, „in der das zusammengesetzte Aluminiumborkieselsäureradikal ($Al_3(B \cdot OH)_2 \cdot Si_4O_{19}$) einen Masseneffekt ausübt, infolgedessen der übrige Wasserstoff durch Metalle von wesentlich verschiedenem Charakter ersetzt werden könne, ohne daß irgendeine ausgesprochene Veränderung in der Kristallform hervorgebracht würde". Im Gegensatz zu den Ansichten PENFIELDS, RIGGS', JEROFEJEWS und REIMANNS[1]) wurde in der vorliegenden Arbeit an einem quantitativ faßbaren, isomorphen Aufbau des Turmalins festgehalten, ohne zu entscheiden, um mit GOLDSCHMIDT (6) zu reden, ob Atom- oder Molekülisomorphie vorliegt, und das Kriterium der Häufung bestimmter Winkelwerte als direktive Idee zum experimentellen Nachweis dieser Beziehung grundsätzlich anerkannt.

Achsenverhältnis des Turmalins Brasilien E.

Das zur Untersuchung verwendete Material bestand aus vier flaschengrünen Kristallen, von denen der größte 6 cm lang und 5,5 cm dick und der kleinste 3 cm lang und 3,5 cm dick war. Der ganze Habitus deutet darauf hin, daß es sich bei allen vier Kristallen um dasselbe Vorkommen handelt, wie denn auch die nähere Untersuchung, vor allem auch die optische, die vollständige Homogenität durchaus bestätigte. Die Kristalle zeigen keine Bruch- oder Ansatzflächen und sind an beiden Enden ausgebildet. Am antilogen Pol weisen alle vier Individuen rauhe Flächen auf, die keine exakte Messungen erlaubten. Doch konnten mit dem Anlegegoniometer an drei Kristallen das steile Rhomboeder 4 R ($40\bar{4}1$) und das Prisma zweiter Art ∞ P 2 ($11\bar{2}0$), ferner an allen vier Kristallen das Skalenoeder ½ R 3 ($21\bar{3}2$) bestimmt werden. Messungen in der Prismenzone waren bei der außerordentlich starken Streifung nicht ausführbar. Im einzelnen wurde mit dem Anlegegoniometer gemessen:

---

[1]) Siehe auch S. 266.

Tabelle XIII.

	gemessen	berechnet
$\frac{1}{2}R3 : \frac{1}{2}R3 = (21\bar{3}2) : (3\bar{1}\bar{2}2)$	$21^0 0'$	$21^0 18{,}4'$
$\frac{1}{2}R3 : \frac{1}{2}R3 = (21\bar{3}2) . (\bar{2}3\bar{1}2)$	$43\frac{3}{4}^0$	$44^0 9{,}6'$
$4R : \infty P2 = (40\bar{4}1) : (11\bar{2}0)$	$38\frac{1}{2}^0$	$38^0 45{,}8'$
$4R : 4R = (40\bar{4}1) : (\bar{4}401)$	$102\frac{1}{2}^0$	$102^0 28{,}4'$

Es ist klar, daß sich diese groben Messungen nicht zur quantitativen Deutung dieses Vorkommens eignen. Glücklicherweise aber wiesen alle vier Kristalle am analogen Pol eine ausgezeichnete Flächenbildung auf, die sehr wohl zu exakten



Fig. 2.
(In natürlicher Größe.)

Feststellungen verwendet werden konnte. Es zeigte sich nämlich die bemerkenswerte Erscheinung, daß sich am analogen Pol aller Individuen zahlreiche parallel laufende Flächen treppenförmig übereinanderlagern und sich mit anderen ebenfalls zueinander parallel geordneten Flächenzügen unter dem Winkel des Grundrhomboeders treffen. Dieser Aufbau ist ähnlich dem von Wülfing in seiner Hohenheimer Arbeit (18, S. 22) an etwas dunkler gefärbten Kristallen beschriebenen. Das auf Fig. 2 gegebene Bild

soll eine Anschauung dieses Aufbaues ermöglichen. Die schon S. 282 erwähnte außerordentliche Homogenität und Reinheit dieser Kristalle, die von vornherein eine Konstanz der Winkel erwarten ließ, konnte an einer ca. 20 qcm großen Platte festgestellt werden, die parallel zur Hauptachse aus dem größten Kristall herausgeschnitten wurde und welche die bei den meisten Turmalinen übliche isomorphe Schichtung nicht aufwies. Und zwar ist die isomorphe Schichtung weder in der Richtung senkrecht zu den Prismenflächen bemerkbar, noch zeigt sie sich in der Richtung vom analogen zum antilogen Pol. Abgesehen von kleinen Einschlüssen ist die Färbung durchaus einheitlich.

Bei den Messungen wurde so vorgegangen, daß man die jeweils in Betracht kommenden aneinanderstoßenden Flächen von den anderen, gleichzeitig aufleuchtenden, aber weiter entfernten Teilen des Kristalls angehörenden Flächen durch Abblenden der letzteren mit schwarzem Wachs trennte, oder daß man die zu messenden Flächen mit einem CZAPSKI'schen Okular optisch isolierte. Die Messungen wurden in jedem einzelnen Fall mindestens dreimal wiederholt. Die Reflexe waren meist von guter bis sehr guter Qualität, so daß die einzelnen Ablesungen nie mehr als 0,5′ voneinander abwichen. In der folgenden Tabelle XIV sind **alle** Messungen aufgeführt, denen scharfe Bilder zugrunde liegen. Es ist also keine einzige Messung ausgelassen, die ebenfalls auf guten Reflexen beruhte, aber dennoch stärkere Abweichungen gezeigt hat. Die Zahl der zuverlässigen Beobachtungen hätte sich an dem vorhandenen Material noch verdoppeln lassen; doch ergab sich schon aus den 49 Messungen, die an ebensoviel Kanten vorgenommen wurden, eine Häufung um einen unzweideutigen Mittelwert. Weitere Beobachtungen hätten nur zu noch größeren Häufungen desselben Wertes geführt, der auch durch das hier Dargebotene zureichend fixiert erscheint. Die fünf größeren Abweichungen innerhalb derselben Varietät, die am Kristall II auftreten, sind unter sich ohne Beziehung und lassen sich gegenüber der großen Zahl der übereinstimmenden Werte und angesichts der zweifellosen Homogenität der ganzen Kristallmasse mit chemischen Ursachen nicht erklären. Andere Flächen als das Grundrhomboeder und das trigonale Prisma erster Art wurden am analogen Pol bei keinem der vier Kristalle beobachtet. Um die Übersicht zu erleichtern, sind in der folgenden Tabelle XIV die Winkel von ungefähr gleicher Größe in derselben Reihe untergebracht.

Tabelle XIV.

Kristall	Kante Nr.	R : R $(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$			Kristall	Kante Nr.	R : R $(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$		
		a	b	c			a	b	c
Nr. I	1		46° 52′		Nr. III	25		46° 55′,5	
	2		46° 51′,5			26		46° 55′	
	3		46° 55′			27		46° 53′,5	
	4		46° 55′			28		46° 53′,5	
	5		46° 55′			29		46° 54′	
	6		46° 52′			30		46° 55′	
	7		46° 52′			31		46° 53′	
	8		46° 55′			32		46° 53′	
	9		46° 53′			33		46° 52′	
	10		46° 54′		Nr. IV	34		46° 54′	
	11		46° 54′			35		46° 54′	
Nr. II	12		46° 53′,5			36		46° 54′	
	13		46° 53′			37		46° 51′,5	
	14		46° 55′			38		46° 54′,5	
	15		46° 54′			39		46° 55′	
	16			47° 1		40		46° 52′,5	
	17		46° 51′,5			41		46° 55′	
	18		46° 55′,5			42		46° 52′,5	
	19	46° 41				43		46° 51′,5	
	20			47° 4		44		46° 51′,5	
	21			47° 3,5		45		46° 53′	
	22		46° 55′			46		46° 55′	
	23		46° 51′,5			47		46° 54′,5	
	24			47° 4,5		48		46° 54′,5	
						49		46° 54′	

Von diesen 49 Winkeln stimmen also 44 innerhalb der Grenzen von 46° 51′,5 — 46° 55′,5 überein. Die fünf völlig aus dem Bereich dieser Schwankungen herausfallenden Winkel können dieser Häufung gegenüber als Anomalien bezeichnet werden und unberücksichtigt bleiben. Das Mittel aus den 44 übereinstimmenden Winkeln ergibt als Fundamentalwinkel für den flaschengrüngefärbten Turmalin von Minas Geraes:

$$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 46^\circ 53',5 \pm 2,'0,$$

woraus sich das Achsenverhältnis berechnet:

$$a : c = 1 : 0,4480 \pm 0,0004.$$

Dieser Wert stimmt nun mit dem von Wülfing (18, S. 27) an

sechs kleinen, etwas tiefer grüngefärbten Kristallen von Brasilien gemessenen Winkel des Grundrhomboeders $= 46^{0} 53',0 \pm 2'$(a : c $=$ 1 : 0,4479 $\pm$ 0,0004) gut überein. Übrigens sei hier noch erwähnt, daß dieser letztere Wert in einer Voruntersuchung zu der vorliegenden Arbeit vom Verfasser aufs neue bestätigt werden konnte. Aus der Übereinstimmung der Winkel der beiden Vorkommnisse aber auf ihre Identität schließen zu wollen, wäre voreilig. Eine nahe Verwandtschaft läßt sich allerdings vermuten. Da nun die spezifischen Gewichtsbestimmungen und die Bestimmungen der Licht- und Doppelbrechung in ihren Schwankungen bedeutend empfindlicher sind als die morphologischen Veränderlichkeiten, so lassen sich die beiden Vorkommnisse auch dort noch unterscheiden, wo die morphologischen Fehlergrenzen bereits übereinandergreifen. Es zeigen sich nämlich bei diesen beiden Varietäten die folgenden Unterschiede:

Tabelle XV.

	Vom Verfasser untersuchtes flaschengrünes Vorkommen Brasilien E	Von E. A. Wülfing untersuchtes Vorkommen Brasilien tiefgrün
Winkel von R : R $=$	$46^{0} 53',5 \pm 2'$	$46^{0} 53,0' \pm 2'$
Spezifisches Gewicht	3,065 $\pm$ 0,004	3,133 $\pm$ 0,003
Doppelbrechung von $(\epsilon - \omega)_C$ bis $(\epsilon - \omega)_{G'}$:	0,0182 bis 0,0197	0,0207 bis 0,0220

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß das spezifische Gewicht wie die Doppelbrechung nach den im Hohenheimer Programm ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten darauf hinweisen, daß der wirkliche Wert des Rhomboederwinkels der von Wülfing gemessenen Varietät mehr an der oberen Grenze, also etwa bei $46^{0} 54'$ liegt, während der richtigere Wert des Vorkommens Brasilien E mehr nach der unteren Grenze hin, also etwa bei $46^{0} 52'$ zu suchen wäre, um so für die deutlich auftretenden Unterschiede in der Dichte und in der Doppelbrechung auch die erforderlichen morphologischen Unterschiede festzustellen.

Ein flaschengrünes Turmalinvorkommen von Minas Geraes wurde auch von A. H. Westergard (26) untersucht. Er bestimmte

den Winkel des Grundrhomboeders an gutspiegelnden Flächen zu $46^{\circ}53'$—$46^{\circ}57',5$ und fand also ebenfalls einen Wert innerhalb enger Grenzen, die teilweise mit den oben angegebenen zur Deckung zu bringen sind. Möglicherweise ist dieses von WESTERGARD untersuchte Vorkommen mit dem von mir gemessenen nahe verwandt, was wohl die optische Untersuchung am einfachsten entscheiden würde.

Unter den S. 286 bereits erwähnten Turmalinen von Madagaskar wurden ein hexagonaler und ein trigonaler Typus des Rubellits von Antsongombato beschrieben. Die Verfasser maßen $-2R : -2R = (02\bar{2}1):(2\bar{2}01)$ zu $77^{\circ}6'$ und den Winkel $-2R : \infty P2 = (02\bar{2}1):(11\bar{2}0)$ zu $51^{\circ}30'$. Diese Messungen, die ich dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. DUPARC am Originalmaterial wiederholen durfte, entsprechen unserem Fundamentalwinkel $R : R = (10\bar{1}1 : \bar{1}110) = 46^{\circ}57',6$ und $46^{\circ}52,4$; hieraus findet man als Mittel $R : R = 46^{\circ}55',0 \pm 2,6'$ und das Achsenverhältnis $a : c = 0,4483 \pm 0,0005$. Ohne dieser vereinzelten Messung entscheidende Bedeutung beizulegen, kann man doch sagen, daß sie die von WÜLFING gefundene Tatsache bestätigt, daß den verschiedenen Turmalinvarietäten ein verschiedenes Achsenkreuz zukommt.

Achsenverhältnis der schwarzen Turmaline von Andreasberg.

Das untersuchte Material entstammte der Privatsammlung des Herrn Prof. Dr. WÜLFING, der es im Laufe der letzten zwölf Jahre durch die Vermittlung der Mineralienhandlungen in Bonn und Heidelberg aus alten Sammlungen erwarb. Es lagen im ganzen acht Stufen mit ca. 150 Kristallen von 2—10 mm Größe vor. Das Andreasberger Vorkommen war bis jetzt noch nicht genauer morphologisch quantitativ bestimmt worden. Es mag dies wohl zum Teil an der Beschaffenheit des Materials gelegen haben. Die tiefschwarzen Kristalle sind neben Quarz in kaolinisierten Feldspat eingebettet und zeigen trotz äußerst lebhaften Glanzes fast immer eine sehr gestörte Flächenbildung, die zunächst wohl wenig zur Untersuchung ermutigen mochte. Aber bei Verfügung über umfangreiches Material lassen sich bei einiger Ausdauer doch manche Kristalle finden, die einheitliche Flächen aufweisen und gute Reflexe liefern. Allerdings müssen auch

hier gelegentlich, um die an den Kanten zusammenstoßenden Flächenstücke ungestört messen zu können, weiter abliegende Teile der Flächen auf mechanischem oder optischem Wege abgeblendet werden. Es zeigte sich bald, daß nur die kleinen Individuen zur Lösung der gestellten Aufgabe geeignet waren, da die Flächen der großen Kristalle fast ausnahmslos Brüche und Unebenheiten aufweisen, so daß zusammengehörende Stücke zweier anstoßender Flächen nicht ohne Willkür sich hätten auswählen lassen. Es wurden insgesamt 104 Kristalle und Bruchstücke von solchen untersucht, von denen sich aber nur 20 als brauchbar erwiesen. Die meisten Kristalle sind Bruchstücke und daher nur an einem Ende ausgebildet. An Individuen, die an beiden Enden Flächenbildung aufweisen, sind wie am Brasilianer Vorkommen die Flächen am antilogen Pol rauh und matt, während die des analogen Pols gut spiegeln. Neben den Flächen der Prismenzone, von der infolge der starken Streifung nur bei Messungen quer zur Streifung das Prisma zweiter Art $\infty P\,2$ $(11\bar{2}0)$ festgestellt wurde, treten bei den verwerteten Kristallen noch die Formen R $(10\bar{1}1)$ und $-2\,R$ $(02\bar{2}1)$ auf. Der Winkel $R:-2\,R=(10\bar{1}1):(02\bar{2}1)$ wurde 35 mal, der Winkel $-2\,R:\infty P\,2=(02\bar{2}1):(\bar{1}2\bar{1}0)$ 14 mal und der Winkel $R:R=(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$ 10 mal gemessen. Die für diese 59 Winkel gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

In diese Tabelle wurden ebenso wie bei dem grünen Turmalin Brasilien E alle Messungen aufgenommen, denen gute Reflexe zugrunde lagen. Auch hier ist also wie bei dem Brasilianer Vorkommen keine einzige auf guten Reflexen beruhende Bestimmung unterdrückt worden. Jede Messung wurde auch hier mindestens dreimal wiederholt. Die Einreihung der Werte in die Vertikalreihen I—IX erfolgte so, daß alle jene Messungen in einer Kolonne vereinigt wurden, die um einen gemeinsamen Mittelwert schwanken. Eine vorläufige Berechnung zeigt dann, daß die Zahlen in den Reihen III, V und VIII auf denselben Hauptwert hinweisen, d. h. daß von 59 Winkeln 46 sich um einen Mittelwert des Achsenverhältnisses häufen, während die 13 davon abweichenden Winkel untereinander in gar keiner Beziehung stehen, also als Anomalien anzusehen sind. Um die Werte der drei Reihen III, V und VIII samt ihren Fehlergrenzen in Übereinstimmung zu bringen, wurde eine Ausgleichrechnung vorgenommen, derart, daß der Wert für das Grund-

rhomboeder mit seinen Fehlerschwankungen der Rechnung zugrunde gelegt wurde und so durch Ermittlung der kleinsten absoluten Fehlersumme das Optimum festgestellt werden konnte, ohne daß der umständliche Weg der Methode der kleinsten Quadrate beschritten zu werden brauchte. So ergab sich schließlich das folgende Bild:

(Siehe Tabelle XVI, S. 298, u. 299.)

Um die Grenze zu fixieren, wurde eine Reihe zusammengehöriger Winkel, die sich innerhalb der Fehlergrenzen der gemessenen Winkel erstreckten, berechnet und in den Kolonnen b, c, d der Tabelle XVII mitgeteilt.

Tabelle XVII.

Winkel	Zahl d. gemessenen Winkel	Gemessen	Berechnet			Unterschied zwischen Messung und Rechnung		
		a	b	c	d	a—b	a—c	a—d
$(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$	6	$47^0 16,7 \pm 1,2$	$47^0 15,6$	$47^0 16,5$	$47^0 17,9$	1,1	0,2	1,2
$(10\bar{1}1):(02\bar{2}1)$	28	$38^0 43,2 \pm 1,4$	$38^0 43,1$	$38^0 43,5$	$38^0 44,3$	0,1	0,3	1,1
$(02\bar{2}1):(\bar{1}2\bar{1}0)$	12	$51^0 16,9 \pm 1,5$	$51^0 16,9$	$51^0 16,5$	$51^0 15,7$	0,0	0,4	1,2
Absolute Summe der Fehler in Bogenminuten						1,2	0,9	3,5

Die absolute Fehlersumme zeigt, daß die Werte der Kolonne c am besten mit der Messung übereinstimmen. Dem hier auftretenden Wert $(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 47^0\,16',5$ braucht man einen Fehler von nur einer Bogenminute beizulegen, um widerspruchslose Übereinstimmung mit den andern gemessenen Winkeln $R : -2R$ und $-2R : \infty P2$ herbeizuführen. Der dem Andreasberger Vorkommen zuzuschreibende Fundamentalwinkel besitzt somit den Wert

$$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 47^0\,16,5 \pm 1'$$

und ergibt das Achsenverhältnis

$$a : c = 1 : 0,4523 \pm 0,0002.$$

Tabelle XVI.

Kristall Nr.	R : — 2 R (10$\bar{1}$1) : (02$\bar{2}$1)				— 2 R : ∞ P 2 (02$\bar{2}$1) : ($\bar{1}$2$\bar{1}$0)	
	I	II	III	IV	V	VI
1	—	—	38°43′	—	—	—
2	—	—	38°42′,5	—	51°17′	—
2	—	—	38°41′,5	—	51°18′	—
3	—	—	38°44′	—	51°17′	—
4	—	—	38°42′	38°54′	—	—
5	—	—	—	—	51°17′	—
6	—	—	38°43′	—	—	—
6	—	—	38°43′	—	—	—
7	—	—	38°44′	—	51°16′,5	—
8	—	38°29′	38°44′	—	—	—
9	38°12′	—	38°42′	—	—	—
10	—	—	38°44′	—	—	51°36′
11	—	38°26′	38°44′	—	—	—
11	—	—	38°45′	—	—	—
12	38°17′	—	38°42′	—	51°16′	—
13	—	—	38°44′	38°57′	51°17′	—
13	—	—	38°42′	—	51°17′	—
13	—	—	38°44′	—	—	—
14	—	—	38°42′	—	—	—
14	—	—	38°43′	—	—	—
15	—	—	38°43′	—	—	—
16	—	—	38°44′,5	—	51°16′,5	—
16	—	—	38°41′,5	—	—	—
16	—	—	38°43′	—	—	—
17	—	—	38°44′	—	51°17′	51°20′
17	—	—	—	—	51°17′	—
18	—	38°34′	38°44′	—	—	—
19	—	—	38°42′,5	—	—	—
19	—	—	38°44′,5	—	—	—
20	—	—	38°43′,5	—	51°17′	—
Anzahl d. Messungen	2	3	28	2	12	2
Mittelwerte d. Häufungen	—	—	38°43′,2	—	51°16′,9	—

Tabelle XVI.

R : R (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$101)			Zahl der gemessenen Winkel überhaupt	Zahl der übereinstimmenden Winkel
VII	VIII	IX		
—	—	47°42′	2	1
—	—	—	4	4
—	—	—		
—	—	—	2	2
—	47°16,5′	—	3	2
46°37′	—	—	2	1
46°50′	—	—	3	2
—	—	—		
—	—	—	2	2
—	—	—	2	1
—	—	—	2	1
—	—	—	2	1
—	47°17,5′	—	4	3
—	—	—		
—	—	—	3	2
—	47°16′	—	9	8
—	47°17′	—		
—	47°16′	—		
—	—	—	2	2
—	—	—		
—	—	—	1	1
—	—	—	4	4
—	—	—		
—	—	—		
—	—	—	4	3
—	—	—		
—	—	—	2	1
—	47°17′	47°53′	4	3
—	—	—		
—	—	—	2	2
2	6	2	59	46
—	47°16′,7	—	—	—

Chemische Zusammensetzung und Achsenverhältnis.

Ordnet man die bis jetzt morphologisch genau bestimmten Turmalinvorkommen in eine Reihe nach steigendem Rhomboederwinkel, und fügt, soweit sie bereits analysiert sind, ihre Zusammensetzung bei, so ergibt sich folgende Reihe:

Tabelle XVIII.

Analyse Nr.	Vorkommen	$(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$	Fehlergrenze	c-Achse	% Na-Mol.	% Fe-Mol.	% Mg-Mol.
—	St. Gotthard .	46°48′	± 3′	0,4469	—	—	—
10	Brasilien E .	46°53′,5	2′	0,4480	86	12	2
—	Brasilien tiefgr.	46°53′,0	2′	0,4479	—	—	—
35	Hamburg . .	47°10′	2′	0,4511	20	4	76
33	Dekalb . . .	47°11′	—	0,4513	25	3	72
—	Sabry . . .	47°12′	4′	0,4515	—	—	—
—	Dobrowa . .	47°13′	2′	0,4517	—	—	—
—	Ceylon . . .	47°14′	1′	0,4519	—	—	—
31	Pierrepont .	47°15′	2′	0,4521	16	26	58
13	Andreasberg .	47°16′,5	1′	0,4523	43	54	3

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß mit steigendem Gehalt an Magnesia- und Eisenmolekül eine Verlängerung der c-Achse verbunden ist (was bei anderer Auffassung des chemischen Aufbaues des Turmalins bereits früher von Wülfing festgestellt wurde). Ferner hat es den Anschein, als ob der Einfluß des Eisenmoleküls auf das Kristallgebäude ein stärkerer als der des Magnesiamoleküls wäre. Der Grundrhomboederwinkel steigt von 46° 53′,5 beim Alkaliturmalin Brasilien E (mit 86% Na-Mol.) auf 47° 10′ beim typischen Magnesiaturmalin Hamburg (mit 76% Mg-Mol.), um schließlich ein Maximum von 47° 16′,5 bei dem ausgesprochenen Eisenturmalin von Andreasberg (mit 54% Fe-Mol.) zu erreichen. Auf jeden Fall beweist dieser regelmäßige Zusammenhang zwischen chemischem Aufbau und Achsenverhältnis, daß die Annahme eines unmeßbaren Masseneffektes im Sinne Penfields den Tatsachen nicht gerecht wird, daß man vielmehr durchaus berechtigt ist, hier von einer richtigen Molekül-Isomorphie zu sprechen.

Optische Untersuchungen.

Fehler der Orientierung.

Da bei der Aufstellung einer Turmalinreihe nach optischen Eigenschaften benachbarte Glieder oft so kleine Differenzen zeigen, daß diese erst in der vierten Dezimale auftreten, so war zunächst zu untersuchen, wie groß eventuell schon der Einfluß der Fehlorientierung auf die Schwankungen der Brechungsexponenten sein konnte. Um diese Fehlerquelle auch quantitativ zu erfassen, wurden ausführliche Rechnungen durchgeführt, deren Gang in den Hauptzügen hier kurz mitgeteilt werden möge.

Es wird der Exponent ϵ'_m eines einachsigen Minerals gesucht, der durch die Methode der Minimalablenkung

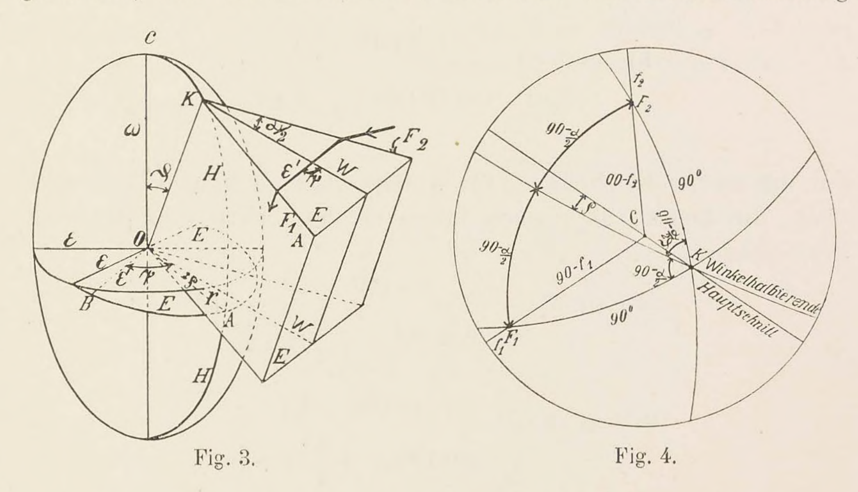


Fig. 3. Fig. 4.

geliefert wird, wenn der brechende Winkel des Prismas α, die Fehlorientierung der beiden Prismenflächen f_1 und f_2 und die beiden Hauptrechnungsindizes ϵ und ω bekannt sind. In Fig. 3 stelle die Vertikale o c die Achse der außerordentlichen Schale der Indexfläche dar. F_1 und F_2 seien die beiden fehlerhaft angeschliffenen Prismenflächen, die sich in der Kante O K schneiden. ϑ sei der Winkel zwischen dieser Kante O K und der Achse o c, H H der optische Hauptschnitt, in dem die Prismenkante liegt und ρ der Winkel, den der Hauptschnitt mit der winkelhalbierenden Ebene W W des Prismas bildet. E E sei die Schnittellipse, in der eine zu o K senkrechte Ebene die Indexfläche trifft. Fig. 4 gebe von dieser stereometrischen

Darstellung eine qualitative stereographische Projektion, in welcher die fehlerhaften Abweichungen der Prismenflächen von der Normallage zur Basis mit f_1 und f_2 bezeichnet sind. Im übrigen ist die Bezeichnung auf den beiden Figuren dieselbe. Von den zwei Möglichkeiten, beide Abweichungen im gleichen Sinne, also nach oben oder nach unten, oder die eine Abweichung nach oben, die andere nach unten anzunehmen, greifen wir zunächst den ersten Fall heraus und erhalten nach Fig. 4, wenn $f_2 > f_1$, aus den rechtseitigen Dreiecken $K F_2 c$ und $K F_1 c$ unter Anwendung des Kosinussatzes für die Seiten F_1c und F_2c die Beziehungen:

$$\text{a) } \sin \vartheta = \frac{\cos(90 - f_1)}{\cos(90 - [\frac{\alpha}{2} - \rho])};$$

$$\text{b) } \sin \vartheta = \frac{\cos(90 - f_2)}{\cos(90 - [\frac{\alpha}{2} + \rho])}.$$

Für die zweite Möglichkeit, für welche die eine Abweichung nach oben, die andere aber nach unten erfolgt, erhält man folgende Beziehungen:

$$\text{a') } \sin \vartheta = \frac{\cos(90 + f_1)}{\cos(90 - [\frac{\alpha}{2} - \rho])}$$

$$\text{b') } \sin \vartheta = \frac{\cos(90 - f_2)}{\cos(90 - [\frac{\alpha}{2} + \rho])}.$$

Die Gleichungen a und b liefern durch einfache Umrechnung die Formeln:

$$\operatorname{tg} \rho = \frac{\sin f_2 - \sin f_1}{\sin f_2 + \sin f_1} \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \qquad (2)$$

und

$$\sin \vartheta = \frac{\sin f_2}{\sin(\frac{\alpha}{2} + \rho)}. \qquad (2)$$

Betrachtet man nun in Fig. 3 die Halbachsen der Ellipse, in welcher die Indexfläche von einer Ebene E E senkrecht zur Prismenkante o K geschnitten wird, so ist die eine (senkrecht zum

Hauptschnitt der Prismenkante) gleich ϵ, während die andere o A = r (innerhalb des Hauptschnittes liegend) den Wert annimmt:

$$r = \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2 \vartheta}{\epsilon^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{\omega^2}}} \tag{3}$$

Ein Radiusvektor O B = ϵ' der Indexfläche, der im Azimut ψ gegen die Halbierungsebene des Prismas geneigt ist[1]), schließe mit der einen Halbachse r der Schnittellipse E den Winkel $\psi - \rho$ ein. Es besteht dann die Gleichung:

$$\frac{1}{\epsilon'^2} = \frac{\cos^2(\rho - \psi)}{r^2} + \frac{\sin^2(\rho - \psi)}{\epsilon^2} \tag{4}$$

Um nun die für die Minimalablenkung erforderliche Bedingung aufzustellen, läßt sich zunächst zwischen dem Winkel ψ und jeder beliebigen Ablenkung Δ die folgende Beziehung aufstellen (s. a. F. POCKELS Lehrbuch, S. 136 und S. 140):

$$F(\Delta, \psi) = \frac{1}{C^2} + \frac{1}{S^2} + \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{S^2}\right) \cos 2\psi - \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{\epsilon^2}\right) - \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{\epsilon^2}\right) \cos 2(\rho - \psi) = 0. \tag{5}$$

worin bedeutet:

$$C^2 = \frac{\cos \frac{\alpha + \Delta}{2}}{\cos \frac{\alpha}{2}}, \tag{6}$$

$$S^2 = \frac{\sin \frac{\alpha + \Delta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}. \tag{7}$$

Zur Festlegung einer Beziehung für den Fall der Minimalablenkung braucht man nur Gleichung (5) nach ψ zu differenzieren und gleich 0 zu setzen sowie in die Definitionsgleichungen (6) und (7) für Δ den Winkel der Minimalablenkung Δ_m einzuführen. Man erhält dann:

$$\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{S^2}\right) \sin 2\psi + \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{\epsilon^2}\right) \sin 2(\rho - \psi) = 0. \tag{8}$$

---

[1]) Siehe in Figur 3 die das Prisma durchlaufenden und durch einen zweimal geknickten Pfeil angedeuteten Wellennormalen.

Aus diesen acht Gleichungen kann man nun den der Fehlerorientierung entsprechenden Brechungsexponenten ϵ'_m berechnen, ohne die Minimalablenkung Δ_m messen zu müssen. Diese recht umständliche Rechnung sei im folgenden kurz skizziert.

Zunächst läßt sich C^2 und S^2 eliminieren, so daß man aus den Gleichungen (5), (6), (7) und (8) schließlich die folgende biquadratische Gleichung für C erhält:

$$C^4 \cos^2\frac{\alpha}{2}\left\{\epsilon^2 r^2(\cos^4\rho+\sin^4\rho)+\sin^2\rho\cos^2\rho(\epsilon^4+r^4)-\sin^2\rho\cos^2\rho\, r^2\epsilon^2(r^2-\epsilon^2)\right\}$$
$$-C^2\left\{\epsilon^2 r^2(\cos^4\rho+\sin^4\rho)+\sin^2\rho\cos^2\rho(\epsilon^4+r^4)-\sin^2\rho\cos^2\rho\, r^2\epsilon^2(r^2-\epsilon^2)\right.$$
$$\left.+r^2\epsilon^2\cos^2\frac{\alpha}{2}(r^2\cos^2\rho+\epsilon^2\sin^2\rho)-r^2\epsilon^2\sin^2\frac{\alpha}{2}(r^2\sin^2\rho+\epsilon^2\cos^2\rho)\right\}$$
$$+r^2\epsilon^2\left\{r^2\cos^2\rho+\epsilon^2\sin^2\rho-r^2\epsilon^2\sin^2\frac{\alpha}{2}\right\}=0. \tag{9}$$

Und daraus: $$C^2=\frac{b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a} \tag{10}$$

erhalten, worin

a den Faktor von C^4,
b den Faktor von C^2 und
c das von C freie Glied

in Gleichung (9) bedeutet. Von den beiden Werten für C^2 in Gleichung (10) gibt nur die positive Wurzel einen physikalischen Sinn; sie allein ist daher der weiteren Rechnung zugrunde gelegt. Den Wert von C^2, der sich so aus den bekannten Größen ϵ, ω, ϑ und ρ ausdrücken und berechnen läßt, setzt man in die aus (6) und (7) erhaltene Gleichung:

$$S^2=\frac{1-C^2\cdot\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\sin^2\frac{\alpha}{2}} \text{ ein.} \tag{11}$$

Diese so gefundenen Werte von C^2 und S^2 verwertet man für die nach ψ aufgelöste Gleichung (8) und erhält:

$$\operatorname{tg} 2\psi=\frac{\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{\epsilon^2}\right)\sin 2\rho}{\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{\epsilon^2}\right)\cdot\cos 2\rho-\left(\frac{1}{C^2}-\frac{1}{S^2}\right)} \tag{12}$$

Und schließlich gibt der Wert von ψ in die Gleichung (4) eingesetzt das gewünschte

$$\epsilon'_m = \frac{\epsilon r}{\sqrt{\epsilon^2 \cos^2(\rho - \psi) + r^2 \sin^2(\rho - \psi)}} . \quad (13)$$

Führt man diese Rechnung zum Beispiel für den Turmalin von Minas Geraes und für den Rutil von ALEXANDER COUNTY unter Zugrundelegung folgender Werte durch:

Turmalin	1,62070	1,63930
Rutil[1])	2,90000	2,01240,

so erhält man

Tabelle XIX.

Mineral	Brechender Winkel α	ϵ	Orientierungsfehler der Prismenflächen f_2	f_1	Der aus der Fehllage resultierende Exponent ϵ'_m	Somit der Einfluß der Fehlorientierung	Änderung des Exponenten bei Messungsfehlern von $\pm$ 0°0'6" sowohl bei α wie bei ϑ	Verhältnis des Einflusses von Orientierungsfehler und Messungsfehler
Turmalin	30°	1·62070	+ 40'	+ 20'	1·6207004	0·0000004	0·0000780	1 : 195
Rutil	30°	2·90000	+ 40'	+ 20'	2·8999900	0·0000100	0·0000930	1 : 9

Ähnliche Rechnungen für die zweite Möglichkeit der Fehlerteilung durchgeführt, ergaben Abweichungen der Brechungsexponenten derselben Größenordnung. Es zeigt sich also, daß bei einer mit Leichtigkeit zu vermeidenden Fehlorientierung von rund $^1/_2{}^0$ der Einfluß der fehlerhaften Lage ganz beträchtlich hinter dem des Beobachtungsfehlers zurückbleibt, und zwar beträgt dann der Orientierungsfehler beim Turmalin nur den 195., beim Rutil noch den 9. Teil des kleinsten Beobachtungsfehlers. Bei Medien von sehr hoher Licht- und Doppelbrechung, wie Rutil, Natronsalpeter, Kalkspat, Zinnober, Rotgültigerz, Kalomel, α-Phenylhydrazin etc, sollte also zu quantitativen Bestimmungen der Schleiffehler den Betrag von etwa $^1/_2{}^0$ nicht übersteigen.

[1]) Die Werte beziehen sich auf den Rutil von ALEXANDER COUNTY und wurden bei dieser Gelegenheit an zwei Prismen neu bestimmt.

Tabelle XX.

Kristall		Nr. I		Nr. II		Nr. IV	
Prismenwinkel		65°33,4	59°50,8	48°46,0	47°29,0	63°19,5	54°0,5
		Doppelte Minimalablenkung					
		Prisma 1	Prisma 2	Prisma 3	Prisma 4	Prisma 5	Prisma 6
ω	C	118°16,2	99°4,1	72°48,3	69°53,1	110°6,0	83°56,6
ω	D	119°4,5	99°39,4	73°9,3	70°15,7	110°48,7	84°24,4
ω	E	120°5,1	100°23,2	73°39,4	70°43,4	111°40,0	85°4,0
ω	F	120°55,5	101°1,8	74°3,9	71°7,0	112°26,6	85°30,8
ω	G′	122°28,6	102°11,2	74°47,9	71°48,2	113°49,6	86°21,8
ε	C	113°32,9	95°33,5	70°27,2	67°38,7	105°53,5	81°9,2
ε	D	114°15,0	96°5,4	70°47,0	67°58,5	106°31,2	81°32,4
ε	E	115°5,8	96°44,3	71°12,7	68°23,0	107°17,5	82°6,4
ε	F	115°52,0	97°18,9	71°35,5	68°45,8	107°58,0	82°31,2
ε	G′	117°12,8	98°18,4	72°16,2	69°23,0	109°7,3	83°23,0
ω — ε	C						
ω — ε	D						
ω — ε	E						
ω — ε	F						
ω — ε	G′						

Tabelle XX.

Brechungsexponent						Mittelwerte aus 6 Prismen	Schwankungen ±
1	2	3	4	5	6		
1,6361	1,6362	1,6364	1,6365	1,6362	1,6365	1,6363	0,0002
1,6392	1,6390	1,6392	1,6395	1,6391	1,6395	1,6392	3
1,6429	1,6428	1,6430	1,6432	1,6434	1,6437	1,6433	4
1,6460	1,6458	1,6461	1,6465	1,6461	1,6464	1,6461	3
1,6517	1,6516	1,6519	1,6521	1,6518	1,6520	1,6519	2
1,6180	1,6179	1,6181	1,6184	1,6180	1,6184	1,6181	0,0003
1,6208	1,6206	1.6207	1,6209	1,6207	1,6209	1,6207	2
1,6240	1,6240	1,6241	1,6242	1,6245	1,6246	1,6243	3
1,6270	1,6269	1,6270	1,6273	1,6270	1,6273	1,6271	2
1,6320	1,6320	1,6323	1,6324	1,6320	1,6321	1,6232	2

Doppelbrechung.

1	2	3	4	5	6	Mittelwerte aus 6 Prismen	Schwankungen ±
0,0181	0,0183	0,0183	0,0181	0,0182	0,0181	0,0182	0,0001
0,0184	0,0184	0,0185	0,0186	0,0184	0,0186	0,0185	1
0,0189	0,0188	0,0189	0,0190	0,0189	0,0189	0,0189	1
0,0190	0,0189	0,0191	0,0192	0,0191	0,0191	0,0191	2
0,0197	0,0196	0,0196	0,0197	0,0198	0,0199	0,0197	2

Turmalin Brasilien E.

Die Lichtbrechung der bisher untersuchten Turmalinvarietäten schwankt nach Wülfing (18, p. 79) für Na-Licht bei ϵ von 1,6123 bis 1,6515, bei ω von 1,6315 bis 1,6854. Die Doppelbrechung für Na-Licht steigt von 0,0172 bis auf 0,0339, schwankt also nahezu um den doppelten Betrag, wobei im allgemeinen die stärkere Doppelbrechung mit der stärkeren Lichtbrechung parallel verläuft. Wie das Achsenverhältnis der Turmaline in gewissen gesetzmäßigen Beziehungen zu ihrer chemischen Zusammensetzung steht, so sind auch Licht- und Doppelbrechung Funktionen bestimmter chemischer Komponenten. So erwies sich, daß

die lithionreichen Varietäten niedrigste Doppelbrechung mit mittlerer Lichtbrechung,
die magnesiareichen Varietäten mittlere Doppelbrechung mit niedrigster Lichtbrechung,
die eisenreichen Varietäten höchste Doppelbrechung mit höchster Lichtbrechung verbinden.

Bei dem vorliegenden Material blieb zur optischen Bestimmung und zur Einordnung in die bisherigen Reihen nur der Turmalin Brasilien E übrig, da das Andreasberger und das Pierreponter Vorkommen bereits früher von Wülfing bestimmt worden waren.

Aus den drei größten Kristallen wurden je zwei Prismen orientiert geschliffen, zu deren Herstellung der Wülfing'sche Schleifapparat (7) diente, der bei einiger Übung mit großer Sicherheit gestattet, die Flächen bis auf 2′ genau orientiert anzuschleifen. Die Fehlorientierung überschritt bei keinem der sechs Prismen diese Grenze. Nachdem auf Grund der S. 40 dargestellten Berechnung die sechs mit einem maximalen Fehler von 2′ orientiert geschliffenen Prismen als fehlerfrei bezeichnet werden konnten, wurde ihre Licht- und ihre Doppelbrechung sowie die Dispersion der Doppelbrechung bestimmt. Als Lichtquelle dienten die von einem Wülfing'schen Monochromator (13) aus Sonnenlicht entnommenen einfarbigen Lichtarten bestimmter Wellenlänge. Es hat sich bei diesen Untersuchungen wieder gezeigt, daß die von einer Quarzquecksilberlampe gelieferten Strahlen bedeutend lichtschwächer sind als das durch einen Heliostaten erhaltene Sonnenlicht, was vor allem bei dunkelgefärbten Mineralien von einer Verwendung des Quecksilberlichtes abraten läßt.

Die Beobachtungen geschahen an folgenden Linien des Spektrums:

$$C = 656{,}3 \quad \mu\mu$$
$$D = 589{,}3 \quad „$$
$$E = 526{,}9 \quad „$$
$$F = 486{,}2 \quad „$$
$$G' = 436{,}06 \quad „.$$

Diese Linien waren schon bei den Hohenheimer Untersuchungen als bewährt zur Anwendung gekommen und gestatten daher meine Ergebnisse unmittelbar mit jenen zu vergleichen. Die Messungen wurden mit dem Websky-Fuess'schen Goniometer Modell II ausgeführt und nach der Methode der Minimalablenkung vorgenommen. Jede Ablesung wurde mindestens dreimal wiederholt und dabei der brechende Winkel bis auf mindestens 0,2′, die Einstellung der doppelten Minimalablenkung mindestens bis auf 0,5′ richtig bestimmt. Infolge dieser Genauigkeit läßt sich bei einem brechenden Winkel von durchschnittlich 60° eine Fehlergrenze von nur ± 0,0001 innehalten. Die Ergebnisse der Messungen von allen sechs Prismen sind in der Tabelle XX vereinigt:

(Siehe Tabelle XX, S. 306 u. 307.)

Die Übereinstimmung dieser Messungen zeigt, da die Prismen aus verschiedenen Teilen und Schichten der verschiedenen Kristalle geschnitten wurden, die schon S. 282 und S. 292 betonte Homogenität des ganzen Materials. Ein Vergleich mit den von Wülfing bestimmten Arten „Brasilien C" und „Brasilien tiefgrün" (18, p. 64) zeigt, wie aus Tabelle XXI zu ersehen ist, die nahe Verwandtschaft mit der ersten Varietät.

Tabelle XXI.

		Brasilien E	Brasilien C nach Wülfing	Brasilien tiefgrün nach Wülfing
Spez. Gew.		3,065	3,081	3,133
ω	C	1,6363	1,6379	1,6437
	D	1,6392	1,6407	1,6468
	E	1,6433	1,6443	1,6507
	F	1,6461	1,6475	1,6539
	G′	1,6519	1,6531	1,6596

		Brasilien E	Brasilien C nach Wülfing	Brasilien tiefgrün nach Wülfing
ε	C	1,6181	1,6187	1,6230
	D	1,6207	1,6212	1,6257
	E	1,6243	1,6246	1,6293
	F	1,6271	1,6276	1,6322
	G′	1,6322	1,6328	1,6376
			Doppelbrechung.	
ω-ε	C	0,0182	0,0192	0,0207
	D	0,0185	0,0195	0,0211
	E	0,0189	0,0197	0,0214
	F	0,0191	0,0199	0,0217
	G′	0,0197	0,0203	0,0220

Chemische Zusammensetzung und Lichtbrechung.

Der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung wird übersichtlich, wenn man sich auf dem OSANN'schen Dreieck (Fig. 1, S. 279) über den Analysenpunkten Lote errichtet und auf diesen sowohl ε als ω aufträgt (18, p. 80). Verbindet man nun alle Endpunkte der ε und der ω durch je eine Fläche, so erhält man zwei krumme Flächen höheren Grades, die über den Alkaliturmalinen (3, 4, 5, 7, 8) und über den Magnesiaturmalinen (32, 33, 34, 35), also über der Dreiecksseite I, III, je in etwa gleicher Höhe beginnen, über der Mitte des Dreiecks, also etwa über dem Turmalin von Tamatawe (23) je ihre maximale Höhe erreichen und von da nach den Eisenturmalinen (13, 15, 16, 17, 18) hin wieder etwas herabsteigen.

Als Durchschnittswerte erhält man für

	ϵ_D	ω_D
Alkaliturmaline	1,625	1,646
Magnesiaturmaline	1,628	1,640
Eisenturmaline	1,639	1,668
Tamatawe	1,657	1,692.

Betrachtet man noch den Verlauf der Doppelbrechung, d. h. den Abstand der ω-Fläche von der ε-Fläche über dem

Dreieck, so zeigt sich, daß dieser über den Alkaliturmalinen und über den Magnesiaturmalinen, also über der Dreiecksseite I, III, etwa gleich groß ist, daß er über der Mitte des Dreiecks bei 23 sein Maximum erreicht und nach rechts hin bei den eigentlichen Eisenturmalinen wieder etwas geringer wird. Dieser Abstand $(\omega - \epsilon)_D$ beträgt auf der Linie I, III etwa 0,020, steigt im Zentrum auf 0,035 und sinkt weiter rechts unten auf 0,029. Um den Verlauf dieser Flächen im einzelnen noch eindeutiger festzulegen, müssen noch zahlreiche Turmalinvarietäten (vor allem eisenoxydulreiche und alkaliarme) einwandfrei analysiert und optisch bestimmt werden.

Zu bemerken wäre hier noch, daß die Doppelbrechung der untersuchten Turmaline wie bei allen bisher bestimmten Varietäten ~~proportional wächst~~ mit der Wellenlänge des Lichts, daß also die Dispersion aller Turmaline nach der Becke'schen Bezeichnung als optisch übernormal anzusprechen ist. F. Becke hat zwar (23) die gegenteilige Ansicht geäußert und alle Turmaline als unternormal bezeichnet; er hätte aber aus den an 23 Turmalinen angestellten Messungen der Hohenheimer Untersuchungen ohne Ausnahme den entgegengesetzten Charakter erkennen können.

Ergebnisse.

1. An den Riggs'schen Analysen der Turmaline von Paris, Auburn D, Brasilien D, Stony Point und Nantic Gulf wurde gezeigt, daß das von Tschermak zur Ergänzung der Wülfing'schen Turmalinmoleküle

$$Si_{12}B_6Al_{10}Na_4H_8O_{63}$$
$$Si_{12}B_6Al_{10}Mg_{12}H_6O_{63}$$

eingeführte dritte Molekül

$$Si_{12}B_6Al_8Mg_{12}H_8O_{61}$$

die bestehenden Widersprüche zwischen Analysenbefund und Theorie noch vergrößert.

2. Es wurde unter Ausschaltung des von Tschermak eingeführten dritten Moleküls ein neues drittes Wülfing'sches Turmalinmolekül

$$Si_{12}B_6Al_{12}Fe_8H_8O_{63}$$

berechnet, das sich sowohl für die fünf unter 1) genannten Analysen, wie auch zur Erklärung von anderen sehr mannigfach aufgebauten isomorphen Mischungen als brauchbar erwies.

3. Die 35 besten unter den gegenwärtig bekannten Turmalinanalysen wurden mit Hilfe des neuen Mischungsgesetzes berechnet und in einem OSANN'schen Dreieck dargestellt, wobei sich der Turmalin Rumford A und der Turmalin Brasilien A als bisher extremste Alkaliturmaline, der Turmalin Hamburg als extremster Magnesiaturmalin, der Turmalin Andreasberg als extremster Eisenturmalin erwies.

4. An drei neuen Analysen der Turmaline von Brasilien E, Pierrepont und Andreasberg, an denen eine verbesserte Wasserbestimmungs- und eine neue Borsäurebestimmungsmethode zur Verwendung gelangte, wurde die Ansicht PENFIELDS, daß in den Turmalinen das Eisen nur als Oxydul vorhanden sei, widerlegt. Der Eisenoxydgehalt steigt z. B. im Turmalin von Andreasberg bis auf 4,37 %. Ferner konnte gezeigt werden, daß in den früheren Turmalinanalysen zu wenig Borsäure (1—2 % !) bestimmt wurde.

5. Die drei neuen Analysen ergaben gleichfalls eine hinreichende Übereinstimmung mit der neuen Theorie der sich in den Turmalinen mischenden Moleküle.

6. Vier große, flaschengrüne, am analogen Pol treppenförmig aufgebaute Kristalle einer als Brasilien E bezeichneten Turmalinvarietät führen zu einem an 49 Kanten gemessenen Fundamentalwinkel $(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 46^{0}53',5 \pm 2',0$, woraus sich das Achsenverhältnis $a:c = 1:0,4480 \pm 0,0004$ ergibt.

7. Die bekannten schwarzen Turmaline von Sonnenberg bei Andreasberg besitzen den Fundamentalwinkel $(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 47^{0}16',5 \pm 1',0$, also das Achsenverhältnis $a:c = 1:0,4523 \pm 0,0002$, wie es an 20 Kristallen und 46 Kanten festgestellt werden konnte.

8. In der morphologischen Reihe der Turmaline, die jetzt zehn quantitativ definierte Varietäten umfaßt, stellt das Andreasberger Vorkommen das eine Endglied dar, während Brasilien E an der zweiten Stelle des anderen Endes einzureihen ist.

9. Die morphologische und chemische Untersuchung an den Turmalinen Brasilien E und Andreasberg bestätigte die von E. A. WÜLFING gefundene Gesetzmäßigkeit, daß in der Turmalin-

gruppe mit steigendem Magnesia- und noch mehr mit steigendem Eisengehalt eine meßbare Verlängerung der c-Achse verbunden ist. Nach der neuen Mischungstheorie scheint es sich um eine Wirkung der Molekülisomorphie auf das Kristallgebäude zu handeln. Die Ansichten JEROFEJEWS, PENFIELDS und REIMANNS, die allen Turmalinvarietäten ein und dasselbe Achsenverhältnis zuschreiben wollen und einen gesetzmäßigen, meßbaren Zusammenhang zwischen chemischem Aufbau und Kristallform ablehnten, sind unhaltbar.

10. Eingehende Rechnungen zeigten, daß der Einfluß einer Fehlorientierung der Prismenflächen von 40 und 20 Bogenminuten beim Schleifen 30grädiger Prismen zur Bestimmung der Minimalablenkung am Turmalin nur vier Einheiten der siebenten Dezimale, am Rutil eine Einheit der fünften Dezimale beträgt, während Messungsfehler von $^1/_{10}$ Bogenminute bei 30grädigen Prismen einen etwa 200mal bzw. 10mal größeren Fehler bewirken. Bei Messungen an sehr stark licht- und doppelbrechenden Medien ist also auf die Orientierung schon soweit Rücksicht zu nehmen, daß man innerhalb etwa eines halben Grades richtig schleift, während bei vorliegender Untersuchung, also zur Sicherstellung der vierten Dezimale der Brechungsexponenten, die Orientierungsfehler der Prismen erheblich größer hätten sein dürfen und sich daher sehr leicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen halten ließen.

11. Die optischen Konstanten des Turmalins Brasilien E wurden an sechs orientiert geschliffenen Prismen für die Linien C, D, E, F und G′ bestimmt. Vergleiche mit WÜLFING'schen Messungen ergaben die auch durch die Analyse bestätigte nahe Verwandtschaft der Varietät Brasilien E mit dem von RIGGS analysierten Turmalin Brasilien C.

12. Wie bei allen von WÜLFING untersuchten Turmalinen erwies sich auch die Dispersion der Doppelbrechung des Brasilianer E-Vorkommens im Gegensatz zu F. BECKES Ansicht als optisch übernormal, d. h. bei allen Turmalinen ist die Doppelbrechung für blaues Licht größer als für rotes Licht.

13. An Hand der Verteilung der 35 berechneten Turmalinanalysen auf dem OSANN'schen Dreieck wurde der Zusammenhang der Licht- und Doppelbrechung der Turmaline mit dem chemischen Aufbau dargelegt.

Anhang.

Analytische Methoden.

Die Analysen wurden nach den von M. DITTRICH (28) ausführlich dargestellten Methoden ausgeführt. Ein Teil der Substanz diente zur Wasserbestimmung nach der neuen verbesserten Methode (29), die eine Genauigkeit bis zu 0,06 % erlaubt; ein zweiter Teil, der mit Na_2CO_3 aufgeschlossen war, wurde zur Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens (als Oxyd), des Mangans, Titans (kolorimetrisch), der Tonerde, des Calciums und der Magnesia verwendet; ein dritter Teil diente zur Bestimmung der Alkalien, ein vierter Teil zur Bestimmung des Eisenoxyduls, ein fünfter zur Bestimmung der Flußsäure, ein sechster zur Bestimmung der Borsäure. Die einzelnen Ergebnisse sind in den Analysenbelegen auf S. 316 mitgeteilt. Hier seien nur noch einige Worte über die Eisenoxydul- und Borsäurebestimmung angeführt:

Die Eisenoxydulbestimmung geschah nach der Methode von MITSCHERLICH. Da PENFIELD und FOOTE (20, p. 331) im Gegensatz zu einigen der Analysenergebnisse RIGGS' über ihre eigenen Analysenergebnisse veröffentlichten: „Durch sorgfältige qualitative Untersuchung wurde nachgewiesen, daß das Eisen im Turmalin als Oxydul vorhanden ist und als Oxyd höchstens nur spurenweise vorkommt“, mußte alles vermieden werden, was schon bei der Präparation zur Analyse eine Oxydation des Materials hätte bewirken können; so wurde das Mineralpulver in Kohlensäureatmosphäre gebeutelt. Im übrigen wurde nach der im Handbuch der Mineralchemie (28) näher beschriebenen Art verfahren, das Bombenrohr zu $^3/_4$ mit Schwefelsäure (ein Gewichtsteil Wasser auf drei Gewichtsteile konzentrierter H_2SO_4) gefüllt, der eine Spur HF zugefügt wurde, dann die noch vorhandene Luft mit CO_2 verdrängt, abgeschmolzen und 24 Stunden lang auf 280° erhitzt. Unter dem Mikroskop wurde jedesmal geprüft, ob oder wie weit der Aufschluß vollständig war. Die in Fe_2O_3 umgerechnete Menge FeO wurde von der gewichtsanalytisch bestimmten Menge des Gesamteisens abgezogen und der Rest als Fe_2O_3-Gehalt des Minerals angesprochen. Da die Frage der Oxydationsstufe des Eisens im Turmalin eine so große Rolle spielt, wurde an jeder Varietät die Bestimmung mehrere Male angestellt.

Die Bestimmung der Borsäure, deren Methode demnächst in einer Heidelberger Inauguraldissertation von Herrn Noll ausführlich dargestellt werden wird, geschah nach einer mündlichen Mitteilung des Verfassers wie folgt: Das fein gepulverte Mineral wird mit Natriumphosphat und etwas Metaphosphorsäure im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Methylalkohol in phosphorsaurer Lösung destilliert, das Destillat mit 50 ccm $\frac{N}{5}$ NaOH-Lösung neutralisiert, zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand geglüht und in Wasser gelöst, neutralisiert mit $\frac{N}{5}$ HCl und schließlich die Borsäure mit C_2H_5ONa in Gegenwart von Glycerin titriert. Als Indikator diente Phenolphtaleïn. Durch diese neue Methode gelang es Herrn Noll, in vielen bisher untersuchten Borsäure-haltigen Mineralien 1—2 % Borsäure mehr nachzuweisen, als man bisher gefunden hatte; so z. B. fand er beim Turmalin von

	% B_2O_3	frühere Ergebnisse
Tamatawe	10,53	9,50 (nach Kalb)
Snarum	10,89	9,93 (nach Kalb)
Pierrepont	11,46	8,00 (nach Kalb)
Brasilien E	11,54	9,87 (nach Riggs bei Brasilien C)
Andreasberg	10,89	9,95 (nach Rammelsberg).

Neu bestimmt wurden die Turmaline von

Zillertal	10,89 %
Elba	11,72 %
Posten Lonyo (Ost-Afrika)	~~7,92~~ % 11,24

Um die Genauigkeit der neuen Methode zu kennzeichnen, seien hier die mit reinem Borax ausgeführten Kontrollanalysen angeführt:

abgewogen	gefunden	Differenz
0,1109	0,1128	+ 0,0019 gr
0,1248	0,1245	— 0,0003 gr.

Man sieht, daß die Methode hinreichend genaue Werte liefert, so daß ihr, den bisherigen viel weniger leistungsfähigen Methoden gegenüber, in Zukunft der Vorzug gegeben werden dürfte.

Analysenbelege.

Turmalin Brasilien E:

1. 1,0138 g Substanz mit Natriumkarbonat aufgeschlossen gaben 0,3824 g = 37,74 % SiO_2, 0,4466 g Ammoniakniederschlag = 44,07 %, in welchem enthalten waren 0,0498 g = 4,91 % $Fe_2O_3 + Mn_3O_4$, wovon 1,25 % MnO; Al_2O_3 = 0,3894 g = 38,43 %, CaO = 0,0067 g = 0,66 %, und 0,0017 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,06 % MgO.
2. 0,5068 g nach Lawrence Smith mit $CaCO_3 + NH_4Cl$ aufgeschlossen gaben 0,0554 g Alkalichloride, worin 0,0018 g K_2PtCl_6 = 0,07 % K_2O und 0,0226 g NaCl = 2,37 % Na_2O und 0,029 g Li_2SO_4 = 1,66 % Li_2O bestimmt wurden.
3. 2,006 g Substanz gaben nach der Methode von Rose 0,0235 g CaF_2 = 0,57 % F
4. a) 0,9971 g „ „ 0,0322 g = 3,23 % H_2O
   b) 0,9297 g „ „ 0,0301 g = 3,19 % H_2O
5. Substanz im CO_2-Strom gebeutelt und nach Mitscherlich aufgeschlossen verbrauchten:
   a) 0,6942 g Substanz 5,7 ccm Permanganatlösung[1]) = 2,10 % FeO = 2,34 % Fe_2O_3
   b) 0,6978 g „ 4,8 ccm „ = 1,76 % FeO = 1,96 % Fe_2O_3
   c) 0,7179 g „ 5,2 ccm „ = 1,85 % FeO = 2,06 % Fe_2O_3
   d) 0,5989 g „ 4,4 ccm „ = 1,88 % FeO = 2,08 % Fe_2O_3
   e) 0,5842 g „ 4,7 ccm „ = 2,06 % FeO = 2,28 % Fe_2O_3
6. 0,5000 g Substanz verbrauchten 8,15 ccm $\left(\frac{N}{5}\right)$ C_2H_5ONa = 11,54 % B_2O_3.[2])

Turmalin von Pierrepont:

1. a) 0,9927 g Substanz mit Na_2CO_3 aufgeschlossen gaben 0,3569 g = 36,00 % SiO_2; 0,3538 g Ammoniakniederschlag, in welchem enthalten waren 0,2367 g = 23,78 % Al_2O_3; 0,0304 g = 3,06 % CaO.
   b) 1,0067 g Substanz mit Na_2CO_3 aufgeschlossen gaben 0,3606 g = 38,82 % SiO_2, 0,3459 g Ammoniakniederschlag = 34,72 %; 0,0305 g CaO = 3,03 %: 0,3080 g $Mg_2P_2O_7$ = 11,09 % MgO.
   c) 1,0720 g gaben 0,3848 g = 35,89 % SiO_2; 0,3813 g = 35,56 % Ammoniakniederschlag, in welchem enthalten waren 0,1117 g = 10,42 % $Fe_2O_3 + TiO_2$, wovon 0,70 % TiO_2 (kolorimetrisch bestimmt), also 9,72 % Fe_2O_3; 0,2359 g = 23,86 % Al_2O_3, 0,0315 g = 2,94 % CaO, 0,3240 g $Mg_2P_2O_7$ = 10,97 % MgO.

Es wurde also bestimmt

Gesamteisen: 9,72 % Fe_2O_3 gewichtsanalytisch
Gesamteisen: 9,18 % Fe_2O_3 titriert

Mittel 9,45 % Fe_2O_3, das sind gegen 9,72 % 0,27 % weniger, die der Tonerde 23,86 % zugerechnet werden, sodaß sich für diese ergibt 24,13 %.

---

[1]) Titer der Permanganatlösung: 1 ccm $KMnO_4$ = 0,002852 g Fe_2O_3.

[2]) 1 ccm C_2H_5ONa = 0,007073 g B_2O_3.

Für Fe_2O_3 findet man: 9,45 % Fe_2O_3 aus Gesamteisen
Titriert wurde: 6,08 % FeO, entsprechend 6,75 % Fe_2O_3

2,70 % Fe_2O_3.

2. 0,5229 g Substanz nach Lawrence Smith aufgeschlossen gaben 0,0130 g Alkalichloride, worin 0,0055 g K_2PtCl_6 = 0,20 % K_2O und 0,0117 g NaCl = 1,19 % Na_2O bestimmt wurden. Lithion war nicht vorhanden.
3. 1,4273 g Substanz gaben 0,0212 g CaF_2 = 0,72 % F.
4. 0,7472 g Substanz gaben 0,0219 g = 2,93 % H_2O. Eine zweite Wasserbestimmung ergab 3,05 % H_2O.

5. a) 0,8008 g Substanz verbrauchten 18,2 ccm Permanganatlösung = 5,83 % FeO = 6,48 % Fe_2O_3 (zeigte sich unter dem Mikroskop fast vollständig aufgeschlossen).
   b) 0,7100 g Substanz verbrauchten 15,8 ccm Permanganatlösung = 5,71 % FeO (fast vollständig aufgeschlossen).
   c) 0,7045 g Substanz verbrauchten 16,7 ccm Permanganatlösung = **6,08** % FeO = 6,75 % Fe_2O_3 (vollständig aufgeschlossen).
6. 0,5000 g Substanz verbrauchten 8,1 ccm $\frac{N}{5}$ C_2H_5ONa = 11,458 % B_2O_3.

Turmalin von Andreasberg:

1. 0,9961 g Substanz mit Na_2CO_3 aufgeschlossen gaben 0,3388 g = 34,01 % SiO_2, 0,5101 g Ammoniakniederschlag = 51,21 %,* 0,2016 g Fe_2O_3 + Mn_3O_4 + TiO_2 = 20,23 %, darin 0,61 % Titan (kolorimetrisch), 0,12 % MnO, Al_2O_3 = 0,2869 g = 28,80 %; CaO = 0,0058 g = 0,58 %; $Mg_2P_2O_7$ = 0,0116 g = 0,42 % MgO.

2. a. 0,5060 g Substanz gaben 0,0193 Alkalichloride = 0,0052 g K_2PtCl_6 = 0,20 % K_2O, 0,0165 g NaCl = 1,73 % Na_2O.
   b) 0,5075 g Substanz gaben 0,0235 g Alkalichloride = 0,0049 g K_2PtCl_6 = 0,19 % K_2O, 0,022 g NaCl = 2,32 % Na_2O.
   Li_2SO_4 (aus beiden Bestimmungen vereinigt) 0,0032 g = 0,10 % Li_2O.
3. a) 0,6180 g Substanz verbrauchten 32,7 ccm Permanganatlösung = 13,54 % FeO = 15,08 % Fe_2O_3.
   b) 0,6130 g Substanz verbrauchten 32,6 ccm Permanganatlösung = 13,61 % FeO = 15,16 % Fe_2O_3.
4. 1,1600 g Substanz gaben 0,0214 CaF_2 = 0,71 % F.
5. a) 0,9961 g Substanz gaben 0,0291 g H_2O = 2,92 % H_2O.
   b) 1,0136 g Substanz gaben 0,0296 g H_2O = 2,92 % H_2O.
6. 0,5000 g Substanz verbrauchten 7,7 ccm $\left(\frac{N}{5}\right)$ C_2H_2ONa = 10,89 % B_2O_3.

Heidelberg, den 2. Juli 1912.

Lebenslauf.

Ich, Paul Reiner, evangelisch-lutherischen Bekenntnisses und bayrischer Staatsangehörigkeit, wurde am 3. Februar 1886 als Sohn des Gastwirts Wilhelm Reiner und seiner Ehefrau Babette, geb. Schmidt in Bleiweishof bei Nürnberg geboren. Vom September 1896 bis Juli 1902 besuchte ich die Kgl. Kreisrealschule zu Nürnberg und darauf bis März 1906 die Oberrealschule zu Koburg, die mir das Reifezeugnis ausstellte.

Meinen Studien, die der Chemie, Mineralogie, Physik, Mathematik und Philosophie hauptsächlich gewidmet waren, lag ich an der Universität München von Ostern 1906 bis Frühjahr 1907 und dann an der Universität Heidelberg von Ostern 1907 bis Frühjahr 1912 ob. Seit Oktober 1910 bin ich als Assistent am Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Heidelberg tätig.

Meine akademischen Lehrer waren in München die Herren Professoren: v. Baeyer, Röntgen, Graetz, Pringsheim, Rothpletz, Pauly, Doflein, Brentano, Lipps und Cornelius; in Heidelberg: Rosenbusch, Quincke, Wülfing, Curtius, Lenard, Koenigsberger, Windelband, Alfred Weber, Uhlig, Bütschli, Klebs, Salomon, Pockels, Knoevenagel, Bredig, Becker, Krafft, Ebler, Boehm, Koehler, Lask und Ruge.

Allen diesen Herren danke ich an dieser Stelle für die mir zuteil gewordene Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Wülfing verpflichtet für die gütige Unterstützung und für das lebhafte Interesse, das er meinen Arbeiten stets angedeihen ließ.

